N° d'enregistrement
au C.N.R.S.

A.O. 5168

THÈSE

DE DOCTORAT D'ETAT ES SCIENCES PHYSIQUES

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE PARIS

par

André CHATALIC

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES

Sujet de la Thèse : Etude de spectres électroniques de monohalogénures de titane, de germanium et d'étain.

Soutenue le 10 Février 1971 **devant la Commission d'examen**

MM. FREYMANN *Président*

PANNETIER
NICLAUSE
WENIGER
} *Examinateurs*

N° d'enregistrement
au C.N.R.S.

A.O. 5168

THÈSE

DE DOCTORAT D'ETAT ES SCIENCES PHYSIQUES

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE PARIS

par

André CHATALIC

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES

Sujet de la Thèse : Etude de spectres électroniques de monohalogénures de titane, de germanium et d'étain.

Soutenue le 10 Février 1971 **devant la Commission d'examen**

MM. FREYMANN *Président*

PANNETIER
NICLAUSE
WENIGER
Examinateurs

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A MES PARENTS

A MA FEMME

A MON FILS

Témoignage de vive affection

A Monsieur Guy PANNETIER

Professeur à la Faculté des Sciences de PARIS

HOMMAGE DE PROFONDE GRATITUDE

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Monsieur le Professeur PANNETIER, de la Faculté des Sciences de PARIS et sous sa direction. Je le prie de trouver ici l'expression de ma très vive reconnaissance.

Monsieur le Professeur FREYMANN, Monsieur le Professeur NICLAUSE et Monsieur WENIGER, Maître de Recherche au Centre National de la Recherche Scientifique, m'ont fait l'honneur d'accepter de faire partie de mon Jury de thèse ; je les en remercie vivement.

Ma reconnaissance se tourne à nouveau vers Monsieur WENIGER qui a bien voulu me permettre d'utiliser les spectrographes à réseaux de son Laboratoire.

Je tiens à remercier Monsieur DESCHAMPS, Chargé de Recherche au C.N.R.S., pour l'aide et les conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer.

J'exprime ma gratitude à Monsieur le Directeur du Centre National de la Recherche Scientifique, sans l'appui duquel cette étude n'aurait pu être menée à bien.

Merci enfin à mes camarades de Laboratoire et plus particulièrement au personnel technique pour l'aide qu'ils n'ont cessé de m'accorder.

INTRODUCTION

De nombreux polyhalogénures des éléments des groupes IV A et IV B de la classification périodique sont bien connus, car étant chimiquement stables, ils peuvent être étudiés da façon approfondie par de nombreuses techniques. Il n'en est pas de même des monohalogénures qui, s'ils sont stables physiquement, ont une durée de vie très courte. Il est pourtant important de connaître les propriétés de ces radicaux, puisqu'ils apparaissent de façon transitoire dans de nombreuses réactions chimiques. La spectroscopie électronique moléculaire constitue l'une des techniques permettant de les déceler et de les étudier, soit lorsqu'ils rayonnent de la lumière, soit lorsqu'ils en absorbent . Cependant, bien des espèces échappent à cette observation spectroscopique dans une réaction donnée ; aussi beaucoup de mécanismes réactionnels que l'on en déduit restent-ils très hasardeux. Nous nous intéresserons donc essentiellement aux propriétés mêmes de ces radicaux, à leurs états électroniques et aux grandeurs qui y sont attachées .

Notre travail se rapporte aux spectres de quelques radicaux monohalogénés du titane, du germanium et de l'étain. Il est divisé en quatre parties :

1 - Nous commençons par décrire les dispositifs expérimentaux. Les spectres sont photographiés en émission dans une décharge haute tension type « Schüler » , ou dans la flamme résultant du bombardement des molécules du tétrahalogénure par un gaz rare activé par décharge haute fréquence ; en absorption, nous utilisons la technique de photolyse par éclair .

II - La seconde partie est consacrée à l'étude des spectres complexes de trois monohalogénures de titane : $TiC\ell$, TiF et TiBr . Les deux derniers étaient encore totalement inconnus. Nous tentons de faire l'analyse vibrationnelle des systèmes observés, et, par l'étude des spectres d'absorption, de déterminer la nature de l'état fondamental de ces molécules .

III - Le troisième chapitre traite des spectres d'absorption des monohalogénures de germanium obtenus par photolyse-éclair. Nous photographions les systèmes $C - X$ de GeF, $GeC\ell$ et GeBr , déjà connus en émission, et celui d'un nouveau radical GeI .

IV - Dans la dernière partie nous nous intéressons aux systèmes visibles des monohalogénures du IVe groupe B . Nous découvrons deux nouveaux systèmes de bandes, ceux de GeBr et de GeI , et nous complétons celui de SnBr.

Nous essayons de montrer que, comme les systèmes analogues des monofluorures et des monochlorures, ils correspondent à des transitions entre le premier état excité et l'état fondamental de la molécule .

CHAPITRE I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Les radicaux monohalogénés étudiés sont presque toujours produits à partir des tétrahalogénures MX_4 . Chaque fois que cela est possible, nous photographions les spectres en émission et en absorption .

1 - SPECTRES D'EMISSION .

Nous utilisons deux méthodes pour produire les spectres d'émission :

- Décharge haute tension .
- Décharge haute fréquence .

Un spectre déterminé peut généralement être obtenu à l'aide de ces deux procédés, mais l'un d'entre eux donne souvent de meilleurs résultats que l'autre. Les décharges électriques étant des phénomènes très complexes, il n'est guère possible d'établir les mécanismes et le choix entre les deux méthodes reste toujours empirique .

1 - DECHARGE TYPE SCHÜLER .

Le tube de Geissler est une source très utilisée en spectroscopie d'émission. Il a été notamment employé par JEVONS pour produire le spectre de quelques unes des molécules que nous étudions ici (1) . La substance susceptible de donner naissance aux émetteurs y est introduite sous faible pression entre deux électrodes, auxquelles est appliquée la haute tension.

Le tube à décharge que nous utilisons diffère du précédent par l'utilisation d'un gaz rare comme support de la décharge. Il a été mis au point par SCHÜLER , et modifié successivement par LEACH , puis DESCHAMPS, dont nous avons adopté le modèle (2 - 5) . Il présente sur le tube de Geissler l'avantage de ne pas permettre le contact entre les électrodes et les radicaux formés . On évite ainsi, d'une part des réactions secondaires à la surface des électrodes, pouvant donner lieu à des émissions parasites, d'autre part une décomposition trop rapide des radicaux étudiés dans une région où le champ électrique et la densité électronique sont élevés .

La figure 1 en donne une représentation schématique. Le gaz rare arrive en H et traverse le capillaire A E ; il est extrait en C par la pompe à vide . La pression et le débit dans le tube sont réglés par deux vannes, l'une à l'entrée et l'autre à la sortie juste avant le groupe de pompage. Celui-ci doit avoir un débit important; il est constitué par une pompe primaire à palettes (450 l/mm) et par un étage secondaire à diffusion d'huile (850 l/s) , protégés par un piège à azote liquide . La pression étant voisine de 2 torrs, nous appliquons une tension alternative de quelques milliers de volts entre les deux électrodes d'aluminium : le tube s'illumine sur le trajet A B C D E . La couleur, caractéristique du gaz rare utilisé, est jaune avec l'hélium et rouge avec l'argon .

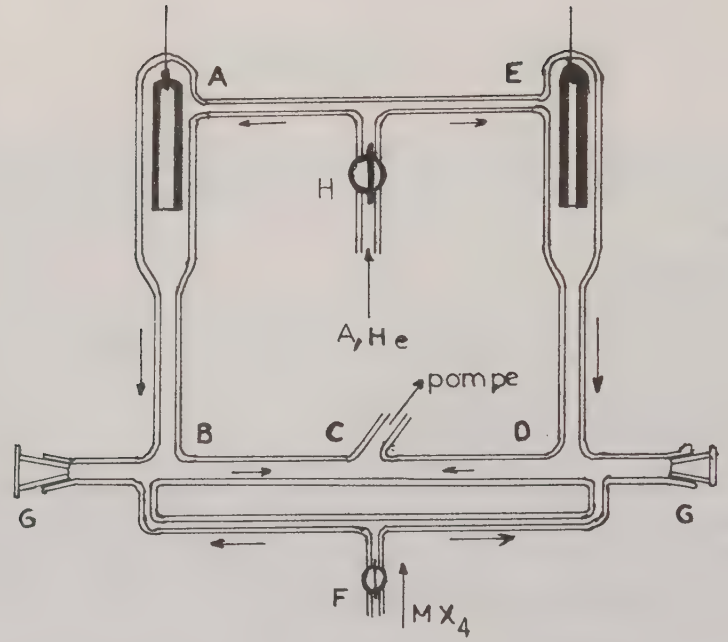


Fig. 1

Tube à décharge type « Schüler »

Le composé volatif MX_4 est introduit par le robinet F , qui en règle le débit . Il arrive dans la décharge aux points B et D et provoque un changement de coloration dans la partie horizontale du tube : les molécules MX_4 sont décomposées en diverses espèces émettrices, en particulier les radicaux MX que nous voulons étudier .

Cette partie du tube est photographiée à travers la fenêtre de quartz G . La couleur ne change pas dans les deux branches verticales; la surface de séparation des émissions est très nette en B et D . Il n'y a donc pas de diffusion des produits halogénés vers les électrodes, à cause de la grande vitesse de pompage en C .

Lorsque le tétrahalogénure est solide, il est placé directement dans le tube BD ; un chauffage par enroulement électrique règle sa tension de vapeur .

Nous utilisons de l'argon ou de l'hélium U , qui sont suffisamment purs pour être employés directement. Le spectre de la décharge à travers l'argon ou l'hélium contient bien quelques bandes d'impuretés (N_2 , CN) mais l'introduction du tétrahalogénure fait disparaître ces émissions et nous obtenons un spectre très pur de la molécule MX .

Les paramètres variables au cours d'une expérience sont la tension, la pression et le débit du gaz rare, le débit du tétrahalogénure . La tension peut varier entre 500 et 10 000 volts. Nous la réglons pour que les électrons, qui sont responsables des réactions dans la décharge

aient une énergie suffisante pour produire et exciter les molécules diatomiques MX , sans qu'ils puissent toutefois les dissocier. La pression et le débit du gaz rare, ainsi que le débit du tétrahalogénure, ont une influence importante sur la nature des molécules émettrices; certaines d'entre elles n'apparaissent que pour un réglage très particulier. Nous recherchons les meilleurs conditions par tatonnement, en observant si possible la lumière émise au travers du spectrographe .

2) FLAMME ENTRETENUE PAR UN GAZ RARE ACTIVE PAR DECHARGE HAUTE FREQUENCE .

Dans cette seconde technique, les espèces activées produites par passage du gaz à travers une décharge haute fréquence réagissent sur les molécules de tétrahalogénure, pour donner lieu à des réactions chimiluminescentes. L'énergie est fournie par un générateur d'ondes décimétriques (Radarmed Deutsch Elektronik, 2 450 M Hz) .

Un cable coaxial la transmet au gaz par l'intermédiaire d'une cavité résonnante .

Cette dernière, mise au point par BROIDA et ses collaborateurs, est répertoriée sous le numéro 5 dans leur publication (6) .

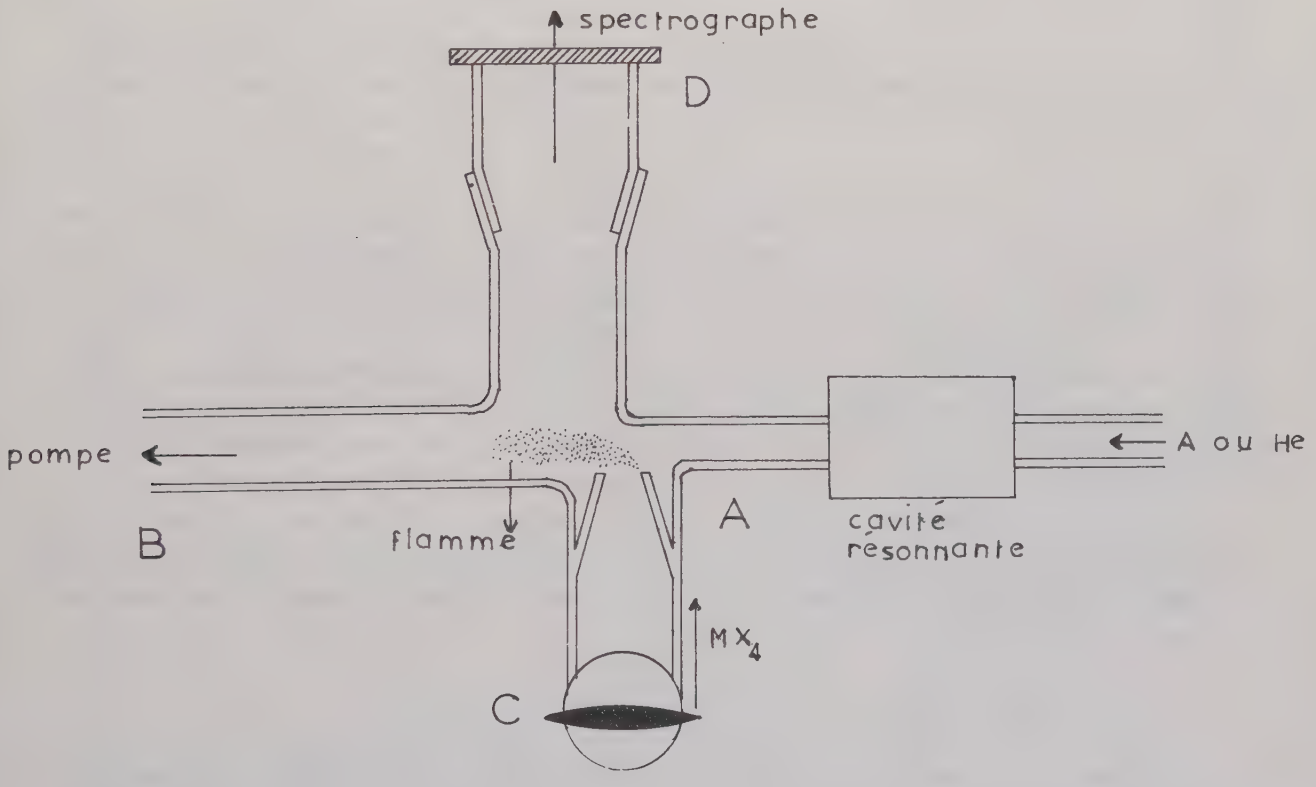


Fig. 2

Chambre réactionnelle utilisée
pour les décharges haute fréquence .

La figure 2 représente la chambre réactionnelle la plus couramment utilisée. Au voisinage de la cavité, la couleur de la décharge est caractéristique du gaz rare : jaune pour l'hélium, rouge pour l'argon. Les molécules MX_3 arrivent en C, perpendiculairement au jet de gaz activé ; les gaz sont extraits en B par le groupe de pompage déjà décrit. La flamme est observée entre A et B, dans le volume où les deux courants gazeux se mélangent, à travers la fenêtre de quartz D. Nous la stabilisons en réglant la pression et le débit du gaz activé par les vannes d'entrée et de sortie, et le débit du tétrahalogénure par le robinet C. La pression du gaz rare est généralement voisine de 2 torrs, celle du composé MX_4 étant nettement plus faible. Lorsque ce dernier est solide, il est placé dans un petit tube soudé à la place du robinet C et sa tension de vapeur est réglée par chauffage à l'aide d'un petit four électrique. Comme dans la décharge type Schüler, la nature des molécules émettrices dépend du réglage des débits et de la pression totale.

II - SPECTRES D'ABSORPTION.

Ils sont obtenus par la technique de photolyse par éclair, développée à l'origine par NORRISH et PORTER (1) (7). Son principe est maintenant largement connu, et nous ne le rappellerons que brièvement.

Elle consiste à photolyser un composé par un éclair dont la durée de vie est la plus petite possible, de façon à produire une concentration momentanée très élevée de radicaux instables. Leur spectre d'absorption est pris à l'aide d'un second éclair, un court instant après le premier.

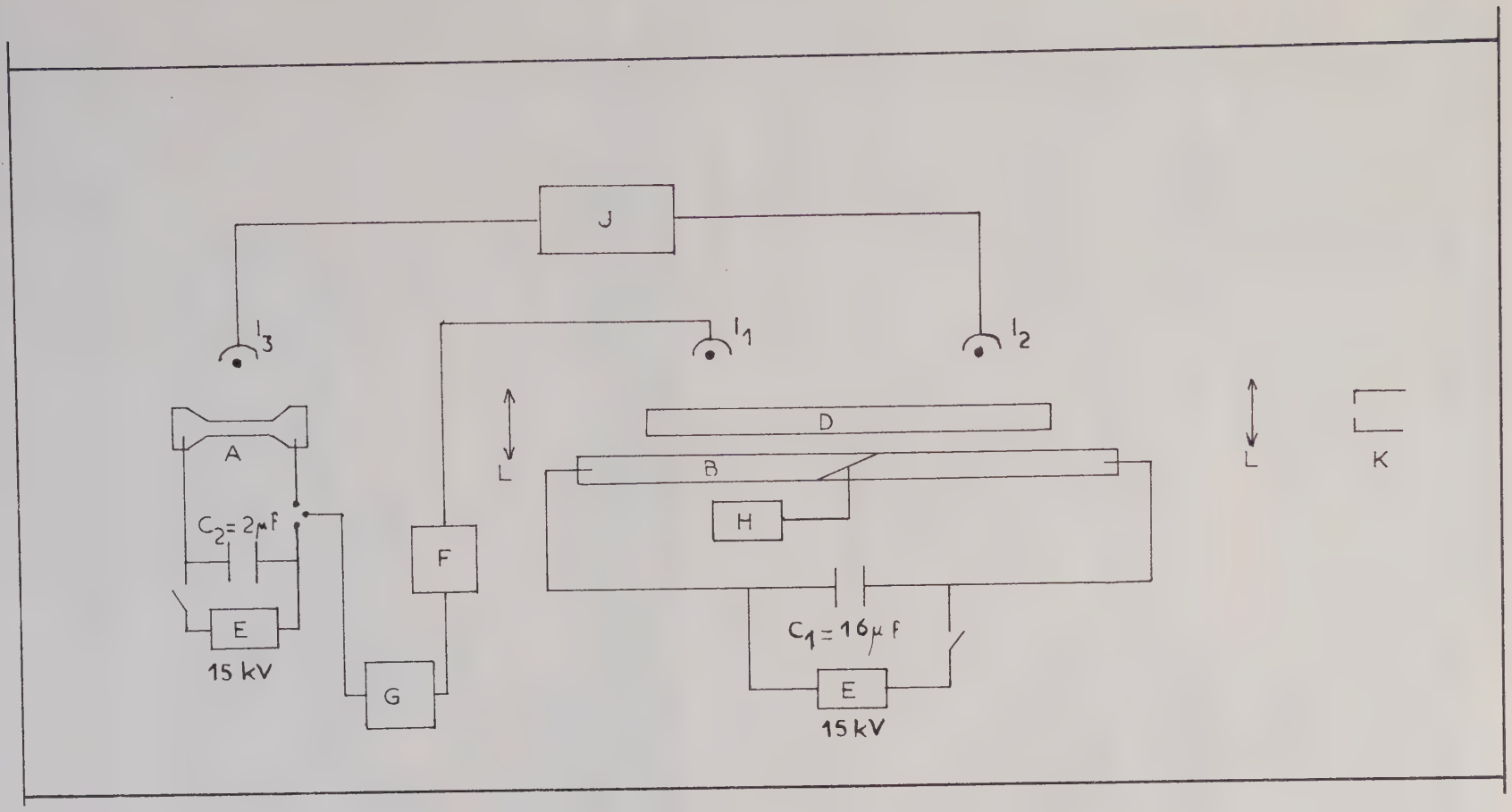
Le dispositif expérimental est représenté schématiquement sur la figure 3. L'éclair du tube photolytique B produit dans la cellule photoélectrique I_1 un signal de l'ordre du volt qui, par l'intermédiaire de la ligne à retard, est transmis à la grille d'un thyratron : celui-ci envoie alors une impulsion haute tension haute fréquence à l'électrode auxiliaire d'un éclateur, provoquant l'ionisation de l'air entre les deux sphères ; le circuit de décharge du tube spectroscopique est ainsi fermé. L'intervalle de temps entre les deux éclairs est mesuré par le chronomètre J (ROCHAR A 1149), dont le départ et l'arrêt sont commandés par les cellules photoélectriques I_2 et I_3 ; le montage permet tous les retards supérieurs à 2 microsecondes. Les circuits électroniques ont été réalisés par le Laboratoire de Recherches et de Constructions Electroniques (L'HAY-LES-ROSES). Nous avons construit nous-mêmes le tube spectroscopique et l'ensemble tube photolytique-chambre réactionnelle, que nous décrivons plus en détails.

1) Tube spectroscopique.

Les deux électrodes de laiton A du tube spectroscopique sont creuses et placées de part et d'autre d'un capillaire en quartz B, de 6 cm de long et 3 et 9 mm de diamètres intérieur et extérieur (fig. 4). Il contient un gaz rare ou de l'air sous faible pression. La

---

(1) Prix Nobel de Chimie (1967).



A : Tube spectroscopique - B : Tube photolytique - C : Condensateurs - D : Chambre réactionnelle - F : Ligne à retard - G : Circuit thyratron - H : Circuit d'amorçage - I : Cellules photoélectriques - J : Chronomètre - L : Lentilles - K : Spectrographe .

FIG. 3

Schéma de l'appareil de photolyse par éclair .

décharge d'une capacité de 2 μ F, chargée sous une tension de 15 kV y produit l'éclair. Celui-ci fournit le meilleur contimum, entre 1 200 et 6 000 Å, lorsque le tube est tout simplement vidé jusqu'à 1 torr.

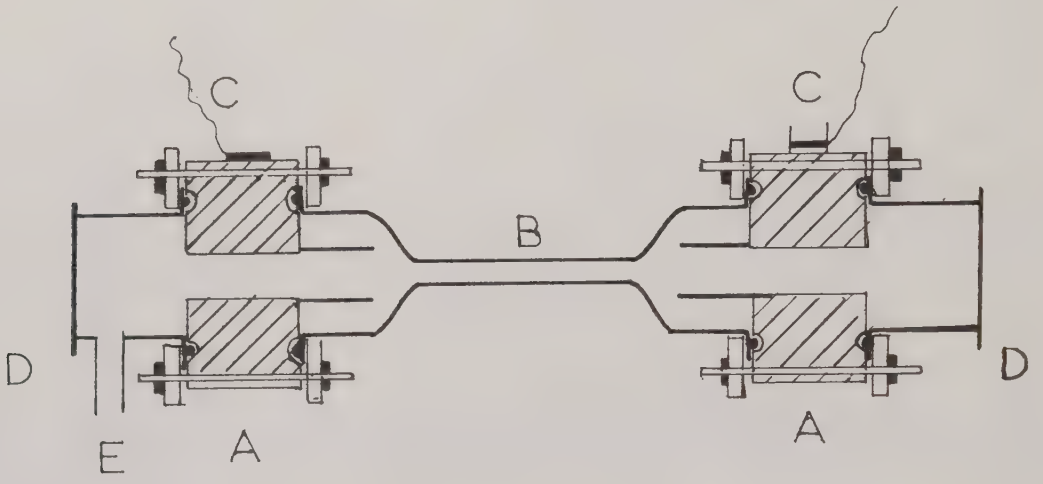


FIG. 4

Tube spectroscopique

A : Electrodes de laiton
B : capillaire en quartz
C : arrivée de courant
D : faces
E : sortie de vide

La variation de l'intensité lumineuse en fonction du temps peut-être enregistrée sur l'écran d'un oscillographe « Tektronix 585 A », équipé d'un appareil photographique à film « Polaroïd ». La durée de vie de l'éclair, définie par le temps qui s'écoule entre les deux instants où l'intensité est égale à $\frac{I_{max}}{e}$ est de 5 μ s (fig. 5).

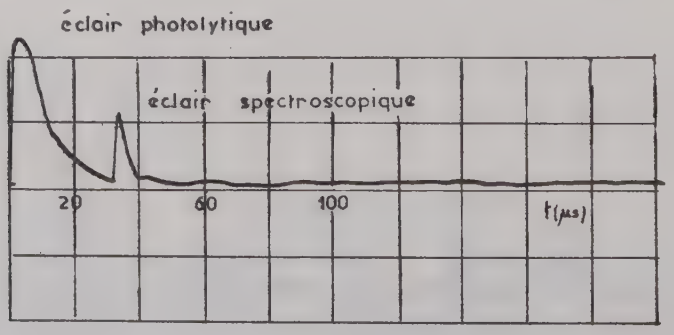


FIG. 5

Evolution en fonction du temps de l'intensité des éclairs photolytique et spectroscopique (1 cm représente 20 μ s).

2) Tube photolytique et chambre réactionnelle .

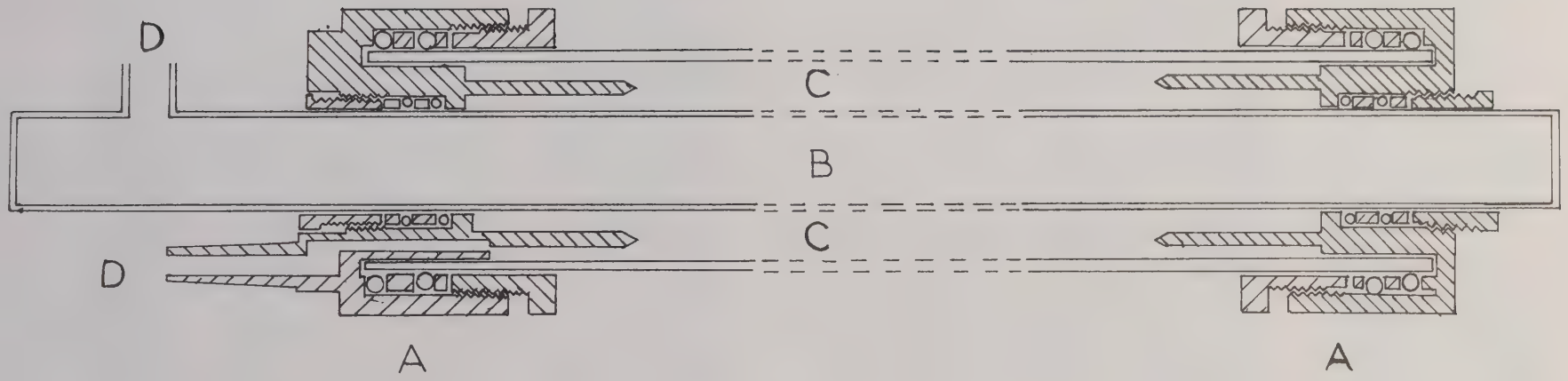
Pour photolyser les composés volatifs, nous utilisons une chambre réactionnelle coaxiale avec le tube photolytique (fig. 6) . Celui-ci contient de l'argon sous une pression de 150 à 200 torrs, de telle sorte que la capacité de 16 μ F, qui est reliée directement aux électrodes, puisse être chargée sous 15 kV . La décharge du condensateur est commandée par une électrode auxiliaire d'amorçage, délivrant une impulsion haute tension, haute fréquence. L'énergie maximale fournie par le condensateur est de 1 800 joules. L'éclair a une durée de vie approximative de 15 μ s (Fig. 5) .

Les deux électrodes de laiton sont creuses, pour permettre le passage de la chambre réactionnelle. Celle-ci a 50 cm de longueur utile; elle est en quartz transparent jusqu'à 1 600 Å, ainsi que nous pouvons le voir sur l'enregistrement microdensitométrique du spectre de la lumière pénétrant dans le tube photolytique, pris à l'aide d'un spectrographe à vide (fig. 7).

Lorsque le composé à photodissocier est solide, sa tension de vapeur est généralement insuffisante, et il faut le chauffer. Nous utilisons alors un second dispositif, dans lequel la chambre réactionnelle et le tube photolytique sont placés côte à côte à l'intérieur d'un four. Ils sont en quartz ordinaire, transparent jusqu'à 2 000 Å, puisque de tout façon l'air absorbe la lumière au dessous de cette limite. Le four permet d'atteindre facilement une température de 400°C . Mais le solide distille alors trop rapidement vers les extrémités froides du tube. Le fonctionnement n'est satisfaisant que lorsque la température reste inférieure à 150°C . La paroi du four, constituée par un cylindre en silice opaque recouvert de magnésie, joue le rôle de réflecteur lumineux .

3) Dispositifs annexes .

Les gaz sont introduits dans les tubes à éclairs et dans la chambre réactionnelle par l'intermédiaire d'un bâti à vide. Le groupe de pompage, une pompe primaire à palettes en série avec une pompe à diffusion de vapeur de mercure protégée par un piège à azote liquide, permet d'atteindre une pression inférieure à 10^{-5} torr. Nous utilisons de l'argon U pour le remplissage du tube photolytique et de l'hélium U pour diluer le composé à photolyser. Ce dernier est le plus souvent un produit commercial, que nous redistillons plusieurs fois avant usage .



A électrodes de laiton
B Chambre réactionnelle
C Tube photolytique
D sortie de vide

FIG. 6 - Tube photolytique et chambre réactionnelle .

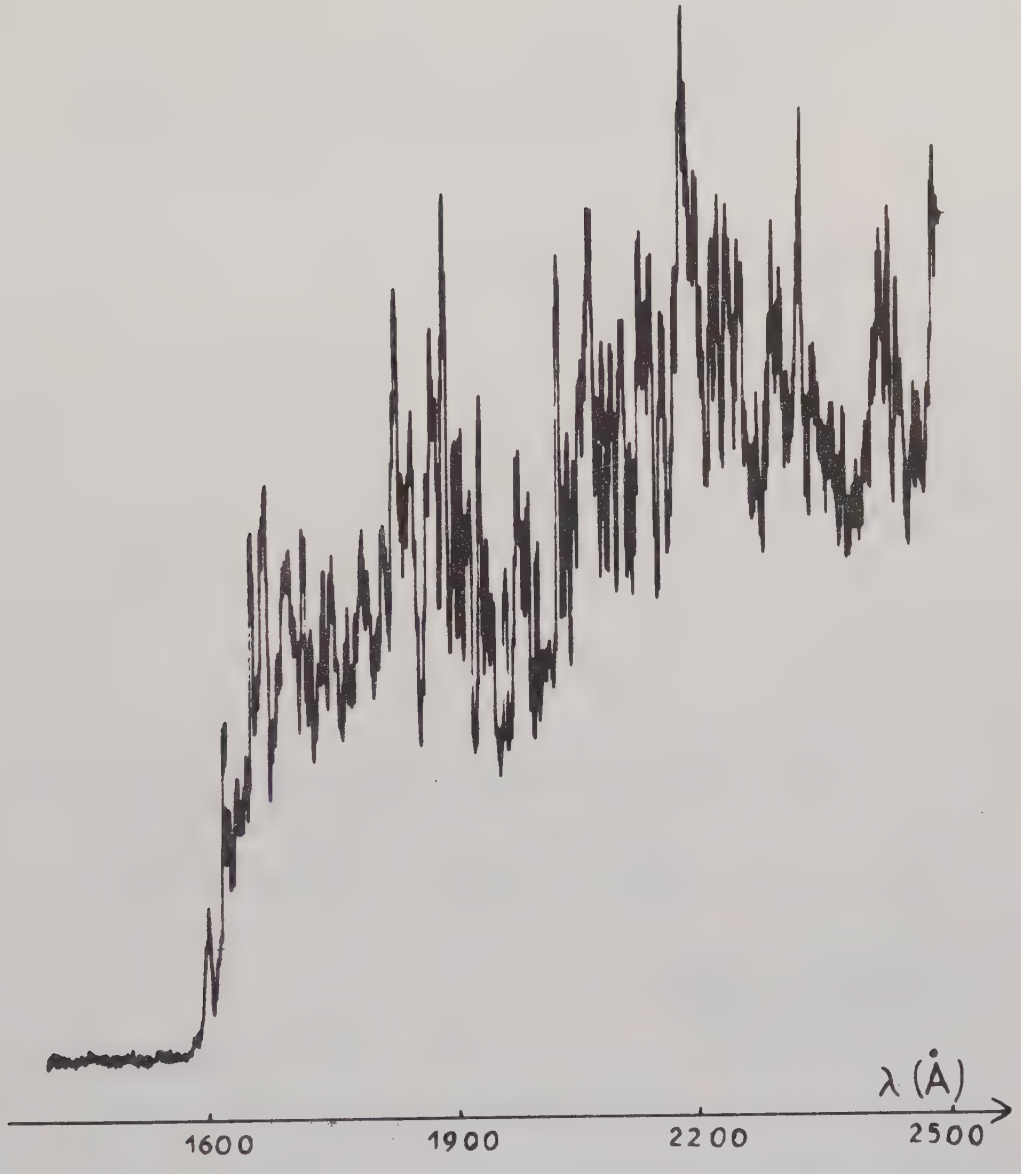


FIG. 7

Enregistrement microdensitométrique du spectre
de la lumière qui pénètre dans la chambre réactionnelle.

III - SPECTROGRAPHES .

Nous utilisons les spectrographes suivants :

1) à prisme et optique de quartz

- Hilger médium quartz E 498 ouvert à f/12
  dispersion inverse : 15 Å/mm vers 3000 Å
  50 Å/mm vers 4500 Å

- Hilger automatic E 478 ouvert à f/23
  dispersion inverse : 3 Å/mm vers 2500 Å
  10 Å/mm vers 3700 Å

2) à prisme de verre

- Hilger automatic E 478 ouvert à f/23
  dispersion inverse : 7 Å/mm vers 4500 Å
  20 Å/mm vers 6500 Å

3) à réseau plan

- Hilger, montage Jaco.Ebert, ouvert à f/30
  Haute résolution : 0,8 Å/mm vers 4000 Å
  Moyenne résolution : 1,9 Å/mm vers 4000 Å

4) à réseaux croisés

- REOSC, type HA (entre 3800 et 7000 Å) , ouvert à f/5
  dispersion inverse : 3,6 Å/mm vers 6000 Å

Les spectres sont photographiés sur plaques Kodak 103.a O , 103.O , 103.aF et IN . Les plaques Kodak 103.O sont particulièrement bien adaptées aux études en photolyse par éclair .

CHAPITRE II

ETUDE DES SPECTRES DE MONOHALOGENURES DE TITANE : TiF, TiCl et TiBr

1 - INTRODUCTION

Lorsque nous avons entrepris cette étude, les spectres des monohalogénures du IVe groupe A étaient très peu connus; seuls ceux de $TiC\ell$ et de $ZrC\ell$ avaient été photographiés en émission dans des décharges à travers les vapeurs des tétrachlorures .

Celui de $TiC\ell$ est décrit par FOWLER dès 1907, puis réétudié successivement par MORE et PARKER (1937) , RAO (1949) et SHENYAVSKAYA , KUZYAKOV et TATEVSKII (1962)-(8-11). Il contient plusieurs groupes de bandes ; le plus intense débute à 4193 Å ; il est interprété par RAO, ainsi que par SHENYAVSKAYA et ses collaborateurs, comme une transition $^4\Pi - {}^4\Sigma$, contrairement à MORE et PARKER qui suggèrent une transition $^2\Pi - {}^2\Delta$ ou $^2\Delta - {}^2\Phi$. La meilleure analyse nous semble être celle de SHENYAVSKAYA , effectuée à grande résolution. Les autres groupes, moins intenses, sont moins étudiés. Seul l'un d'entre eux est analysé par RAO et attribué à une transition $^4\Sigma - {}^4\Sigma$.

Celui de $ZrC\ell$ est analysé par CAROLL et DALY (12) . Les bandes sont classées en trois systèmes ; l'un situé vers 2 900 Å , est considéré comme une transition entre un état inférieur $^4\Sigma$ et les composants $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{2}$, $\frac{5}{2}$ d'un état supérieur où le couplage se fait selon le cas (c) de Hund ; aucune interprétation n'est proposée pour le système voisin de 3 700 Å ; quant au dernier système, dans le violet (4 100 Å) les auteurs pensent qu'il doit correspondre à une transition $^4\Pi - {}^4\Sigma$.

Notons enfin qu'un spectre attribué à ZrF par AFAF est dû en réalité à CuF (13, 14) .

Notre étude doit aussi être replacée dans le cadre plus général des monohalogénures des métaux de transition, car les spectres de ces molécules présentent beaucoup de similitudes. Ils contiennent presque tous des transitions $\Pi - \Sigma$ de multiplicité souvent élevée; citons par exemple les systèmes $^1\Pi - {}^1\Sigma$ de ScF , $^6\Pi - {}^6\Sigma$ de CrF, $^7\Pi - {}^7\Sigma$ de $MnC\ell$, $^6\Pi - {}^6\Sigma$ de $FeC\ell$, $^5\Pi - {}^5\Sigma$ de CoBr et $^2\Pi - {}^2\Sigma$ de NiF (15-20) . A faible dispersion les bandes ont des profils voisins de ceux de raies atomiques.

La multiplicité dépend du nombre d'électrons de la molécule envisagée et doit être paire pour les monohalogénures de titane TiX ; dans l'état fondamental, si la molécule est formée à

partir des atomes dans leurs états normaux, elle ne peut être que 2 ou 4 . Un système intense $^4\Pi - {}^4\Sigma$ est déjà analysé pour TiCℓ ; nous pensons retrouver des transitions analogues dans le spectre des autres molécules TiX ; nous en rappellerons brièvement les propriétés .

II - PROPRIETES D'UNE TRANSITION $^4\Pi - {}^4\Sigma$.

Un état Σ appartient toujours au cas (b) de Hund ($\Delta\Lambda = 0$) . Le moment cinétique de spin, S , est couplé avec le moment cinétique de rotation de la molécule, K . Pour un état quadruplet, chaque niveau de rotation K est dégénéré en quatre sous niveaux F_1 , F_2 , F_3 , F_4 , chacun d'eux étant caractérisé par le moment cinétique total $J = K + 3/2$. $K + 1/2$, $K - 1/2$, $K - 3/2$. Le terme de rotation est :

$$F(K) = B_v\, K(K+1) - D_v\, K^2 (K+1)^2 + f_i\,(K, J-K) \quad .$$

Pour une valeur déterminée de K , f_i (K, J-K) représente les contributions pour les quatre sous-niveaux. BUDO a calculé les termes f_i ; ils sont très faibles et peuvent être négligés en première approximation (21) .

L'état $^4\Pi$ appartient au cas (a) , au cas (b) , ou à un cas intermédiaire entre (a) et (b) . Dans le cas (a) , l'énergie électronique d'un multiplet est donnée approximativement par :

$$T_e = T_o + A\,\Lambda\,\Sigma$$

Pour un état $^4\Pi$ ($\Lambda = 1$) , la composante Σ du moment cinétique sur l'axe internucléaire peut prendre les valeurs $\pm 3/2$, $\pm 1/2$ et le multiplet est donc formé des quatre composants $^4\Pi_{-1\,2}$, $^4\Pi_{1/2}$, $^4\Pi_{3/2}$ et $^4\Pi_{5/2}$, où l'indice représente $\Omega = \Lambda + \Sigma$.

Dans le cas (b) , l'énergie de rotation est donnée par une expression analogue à celle que nous venons de rappeler pour l'état $^4\Sigma$; nous écrivons encore F_1 , F_2 , F_3 et F_4 les quatre sous niveaux qui correspondent à $J = K + 3/2$, $K + 1/2$, $K - 1/2$ et $K - 3/2$.

Pour un couplage intermédiaire entre les cas (a) et (b) , nous conservons les notations du cas (a) . Les énergies des quatre composants ont été calculées par BRANDT (22) .

La figure 8 représente le diagramme d'une transition $^4\Pi - {}^4\Sigma$, lorsque le couplage de l'état supérieur se fait dans le cas (a) de Hund . Lors d'une transition vers le cas (b) , tous les niveaux du composant $\Pi_{-1/2}$ deviennent des niveaux F_4 , ceux du composant $\Pi_{1/2}$ des niveaux F_3 etc..., ainsi que nous l'avons indiqué . L'application des règles de sélection $\Delta J = 0$, ± 1 et $\Delta K = 0$, ± 1, permet de prévoir 12 branches pour chaque composant . Pour les bandes dégradées vers le violet, des têtes peuvent se former dans les branches Q , P , O , N qui correspondent à $\Delta K = 0$, -1 , -2 , -3 . Ce sont uniquement les transitions formant ces branches qui sont représentées sur la figure 8 . Ces quatre têtes ne sont effectivement présentes que dans les sous systèmes $^4\Pi_{5/2} - {}^4\Sigma$ et $^4\Pi_{3/2} - {}^4\Sigma$; les transitions $^4\Pi_{1/2} - {}^4\Sigma$ et $^4\Pi_{-1/2} - {}^4\Sigma$ ne donneront respectivement naissance qu'à

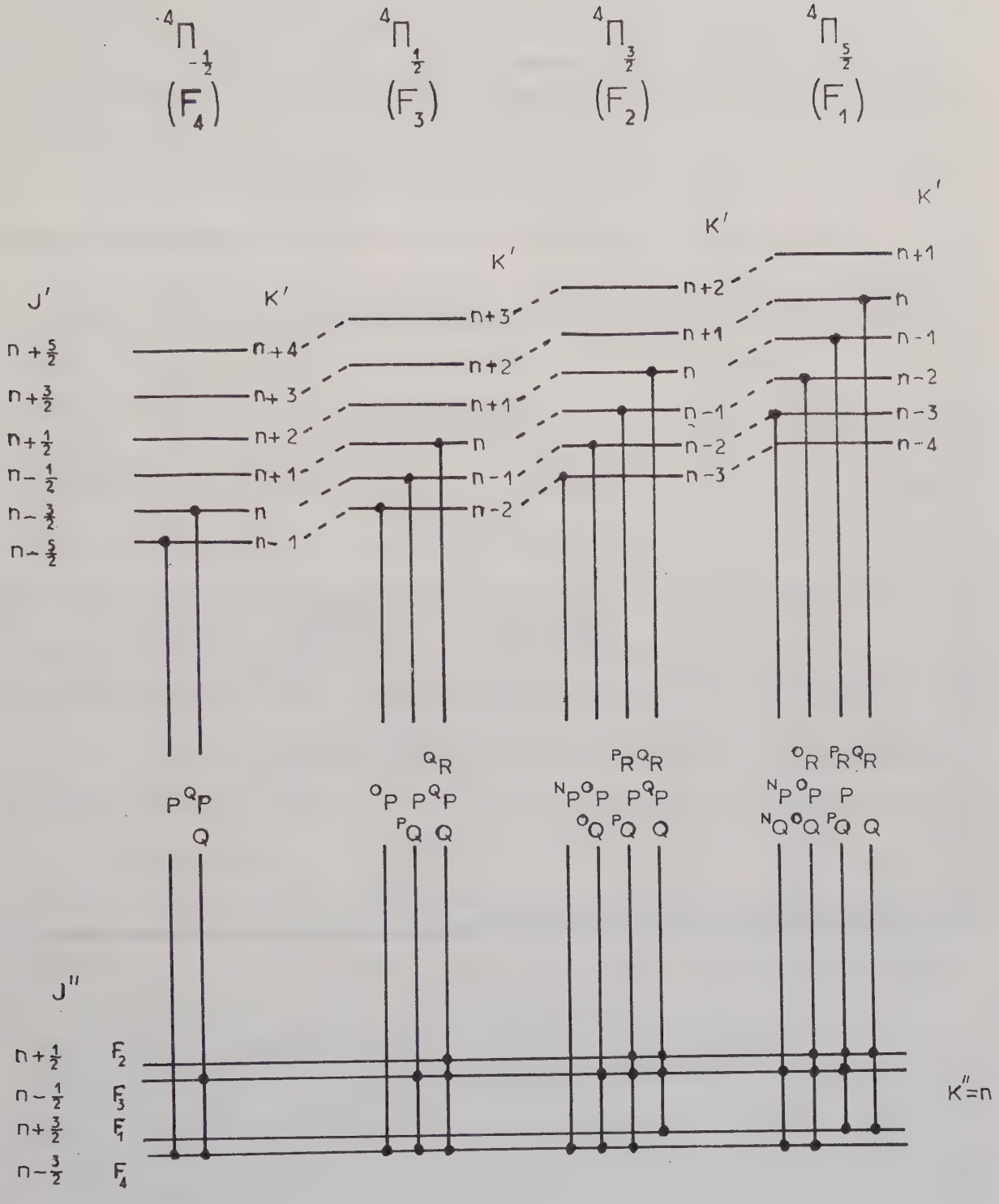


Fig. 8 - Diagramme d'une transition $^4\Pi - {}^4\Sigma$

trois têtes (Q , P, O) et deux têtes (Q , P) .

Une autre propriété, la comparaison des distances entre les diverses têtes se révèle précieuse pour l'analyse. Lorsque le couplage dans l'état II se rapproche du cas (b) , nous pouvons adopter comme valeur approchée du terme rotationnel : $F(K) = BK(K+1)$. Il est alors aisé de calculer les distances entre l'origine de la bande, pratiquement confondue avec la tête Q , et les têtes P , O et N . Les résultats du calcul sont consignés dans le tableau I . Nous voyons que les distances entre les têtes O et N d'une part, P et O d'autre part, représentent approximativement 5 et 3 fois la distance entre les têtes Q et P .

Branche	Q	P	O	N
ΔK	0	-1	-2	-3
$\nu_{tête} - \nu_0$	0	$-\frac{(B'+B'')^2}{4(B'-B'')}$	$2B' - \frac{(3B'+B'')^2}{4(B'-B'')}$	$6B' - \frac{(5B+B'')^2}{4(B'-B'')}$
Q - P	$\frac{(B'+B'')^2}{4(B'-B'')} \simeq \frac{4B'B''}{4(B'-B'')}$ si $B' \simeq B''$			
P - O	$\frac{12\,B'B''}{4(B'-B'')}$			
O - N	$\frac{20\,B'B''}{4(B'-B'')}$			

TABLEAU I

Comparaison des distances entre les têtes d'une bande d'une transition $^4\Pi - {}^4\Sigma$

La distribution d'intensité dans une transition $^4\Pi - {}^4\Sigma$ est calculée par BUDO lorsque le couplage dans l'état Π se fait dans les cas (a) et (b) de HUND (21). En passant du cas (a) au cas (b) l'intensité des branches satellites O et N tend vers zéro. Pour un couplage intermédiaire l'intensité des têtes O et N doit donc être faible par rapport à celle des têtes P et Q. Les têtes Q analogues de chaque composant doivent avoir sensiblement la même intensité.

III - MONOCHLORURE DE TITANE.

1) Spectre d'émission.

Le spectre d'émission du monochlorure de titane était déjà connu (8-11). Nous le recherchons cependant dans diverses sources, en espérant observer de nouvelles bandes :

- décharge type Schüler dans $TiC\ell_4$, véhiculée par l'argon ou l'hélium.
- flamme atomique de $TiC\ell_4$ avec l'azote activé.
- flamme du tétrachlorure entretenue par les produits de décomposition de l'eau par décharge haute fréquence.
- bombardement des molécules de $TiC\ell_4$ par de l'argon ou de l'hélium activé par décharge haute fréquence.

Mais, toutes ces sources émettent en plus des bandes de $TiC\ell$ déjà connues, un très grand nombre de raies atomiques très gênantes.

Signalons toutefois que la flamme de $TiC\ell_4$ avec l'hydrogène activé ne contient pas les systèmes de bandes de $TiC\ell$, ni les raies du titane, mais un fond continu centré vers 4100 Å, sans doute dû à un polychlorure de titane ; les parois de la chambre réactionnelle sont recouvertes par un résidu noir contenant certainement un chlorure, vraisemblablement un mélange de $TiC\ell_2$ et $TiC\ell_3$.

2) Spectre d'absorption.

L'étude en émission ne permet pas d'affirmer que l'état inférieur du système le plus intense ($^4\Pi - {}^4\Sigma$) est l'état fondamental de la molécule, ce qui même paraît douteux pour HERZBERG (23). Nous recherchons donc le spectre d'absorption à l'aide de notre appareil de photolyse par éclair. Nous l'obtenons après dissociation de 0,05 torr de $TiC\ell_4$ dilué 50 fois par de l'hélium, à l'aide d'un éclair dissipant 1 400 joules. Les meilleurs spectres, pratiquement exempts de raies du titane, sont enregistrés 25 µs après le début de l'éclair photolytique, à l'aide d'un spectrographe donnant 2,7 Å/mm à 4200 Å (fig. 9). Ils contiennent les bandes déjà observées en émission. Le groupe à 4193 Å est particulièrement intense et doit donc faire intervenir l'état fondamental de la molécule. Sa structure s'accorde bien avec l'analyse de SHENYAVSKAYA et ses collaborateurs, puisque les bandes

les plus intenses correspondent aux transitions (0,0) et (1,1). Nous admettrons donc qu'il constitue la séquence $\Delta v = 0$ d'une transition $^4\Pi - X\ ^4\Sigma$.

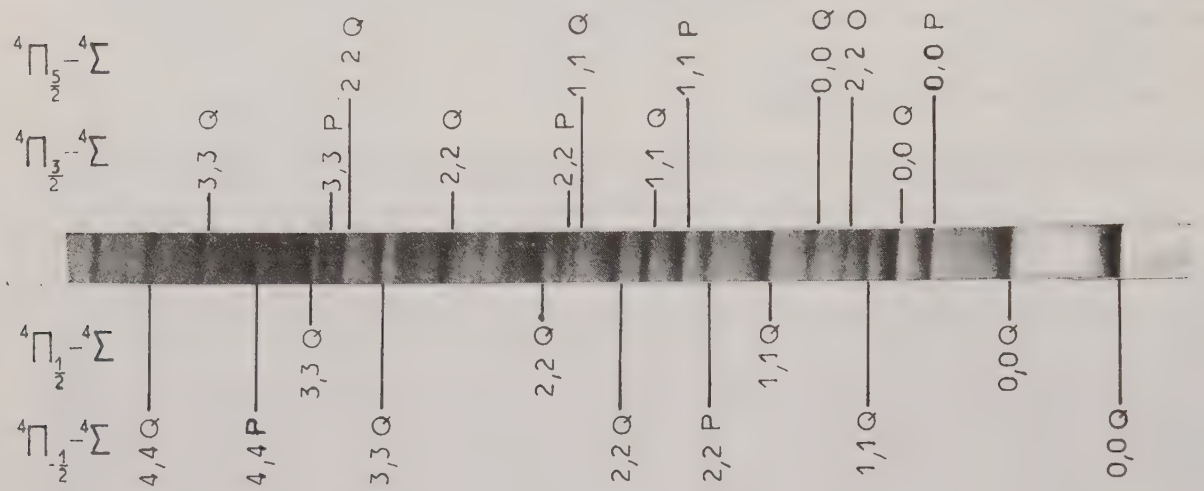


Fig. 9

Spectre d'absorption de TiCℓ

Séquence $\Delta v = 0$ du système $^4\Pi - X\ ^4\Sigma$

IV - MONOFLUORURE DE TITANE .

Le spectre du monofluorure de titre n'est pas connu lorsque nous entreprenons cette étude. Nous l'obtenons facilement en émission, mais nous ne pouvons l'observer en absorption par photolyse-éclair, probablement parce que TiF_4 n'absorbe pas la lumière de longueur d'onde supérieure à 2 200 Å , à moins que la petite quantité de produit vaporisée attaque le quartz très rapidement ou disparaisse lors de réactions d'hydrolyses cycliques.

1) Obtention du spectre .

Les radicaux TiF sont produits en bombardant les vapeurs du tétrafluorure de titane avec de l'hélium activé par décharge haute fréquence. La pression d'hélium étant fixée à 2 torrs, il est nécessaire de chauffer constamment le tétrafluorure solide pour stabiliser une flamme bleu-pâle dans la chambre réactionnelle. Nous photographions les bandes sur plaques « Kodak 103 a 0 » :

- à faible dispersion avec un spectrographe à prisme de quartz (dispersion inverse : 4,8 Å / mm à 3 000 Å , fente 15 µm , pose 2 mn)
- à grande dispersion avec un spectrographe à réseau plan (dispersion inverse : 0,85 Å / mm vers 4 080 Å , fente 40 µm, pose 2 h) .

2) *Description du spectre* .

Le spectre contient de nombreuses raies atomiques émises pour la plupart par le titane, et quatre groupes de bandes : 3940 – 4080 , 3890 – 3910 , 3640–3780 et 3030–3100 Å. Le dernier groupe est faible et n'est observé que sur les plaques prises à petite dispersion . L'intensité du second groupe est également très peu importante par rapport à celle des deux autres. Les bandes du 3e système sont dégradées vers le rouge, celles des trois autres vers le violet. La structure des 2e et 3e groupes est complexe et le nombre des têtes de bandes repérées est insuffisant pour en permettre l'analyse. Nous indiquons simplement les longueurs d'onde et les intensités relatives des têtes de bandes dans le tableau II .

TABLEAU II

Longueurs d'onde, nombres d'onde et intensités des bandes non classées de TiF

	λ (Å)	ν (cm^{-1})	I
	3906,08	25593,9	1
	3904,32	25605,4	0
	3899,34	25638,1	0
SYSTEME II	3897,62	25649,4	0
	3894,32	25671,2	0
	3892,36	25684,1	0
	3891,93	25686,9	0
	3774,81	26483,9	0
	3774,50	26486,1	0
	3773,54	26492,8	0
	3773,15	26495,5	0
	3770,37	26515,1	0
	3770,13	26516,8	0
	3769,73	26519,6	0
	3769,43	26521,7	0
	3706,75	26970,1	5
	3705,94	26976,0	1
	3704,63	26992,9	1
	3703,30	26995,3	2
SYSTEME III	3702,04	27004,5	4
	3700,97	27012,3	1
	3697,44	27038,0	1
	3696,49	27045,0	5
	3695,57	27051,7	3
	3693,90	27064,0	2
	3692,99	27070,6	3
	3691,95	27078,3	1
	3656,41	27341,5	0
	3656,10	27343,8	0
	3650,48	27385,9	0
	3650,08	27388,9	0

3) *Système* 4 030 - 4 090 Å .

Il est constitué par un groupe de bandes très intenses, débutant à 4 077 Å , se développant vers le violet et contenant de nombreuses têtes, en dehors duquel nous ne pouvons déceler qu'un petit nombre d'autres bandes de faible intensité (Fig. 10) . Son aspect est semblable à celui du système de TiCℓ à 4 193 Å . Il est donc logique de chercher à l'interpréter de façon identique comme une transition $^4\Pi - {}^4\Sigma$, à partir des propriétés de cette transition que nous avons rappelées ci-dessus. Notre classement vibrationnel est contenu dans le tableau IIIa .

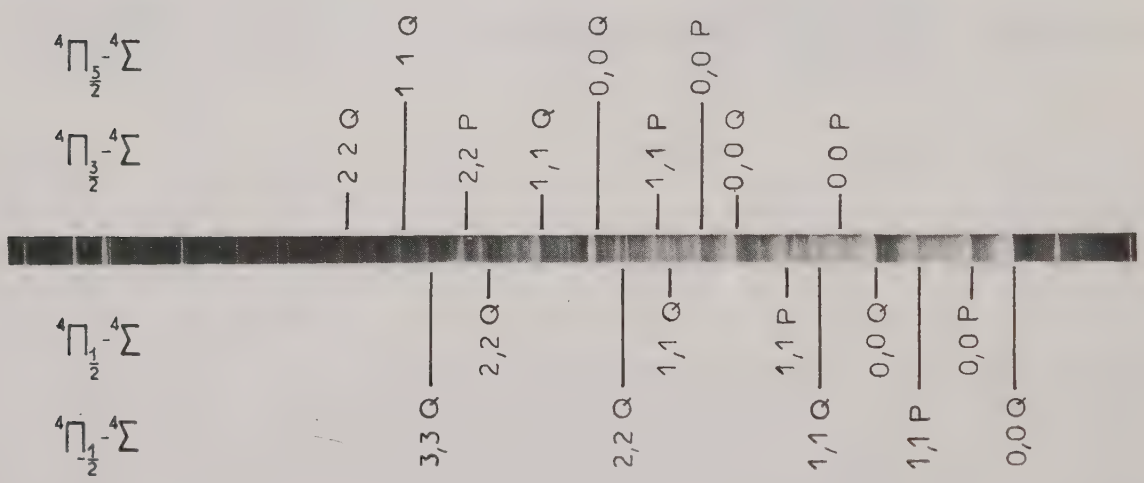


Fig. 10

Spectre d'émission de TiF
Séquence $\Delta v = 0$ du système A $^4\Pi$ – X $^4\Sigma$

De nombreuses têtes sont séparées par un intervalle de l'ordre de 46 cm^{-1} . C'est en particulier le cas des quatre têtes les plus intenses à 24 526,8 ; 24 572,0 ; 24 618,2 et 24 664,5 cm^{-1} . Ce sont donc les têtes Q correspondant à chacun des composants de l'état supérieur $^4\Pi$; l'enregistrement microdensitométrique montre que les têtes ont presque des profils de raies, ce qui indique que B' est voisin de B" , donc que ω'_e doit être peu différent de ω''_e (fig. 11) ; dans ce cas les bandes intenses sont celles de la séquence $\Delta v = 0$ et nous pouvons donc attribuer ces têtes aux branches (0,0) Q . La recherche des têtes P et des autres branches de la séquence est plus délicate; la classification que nous proposons interprète pratiquement toutes les têtes observées. Les distances entre les têtes Q , P et O répondent approximativement à

$$3 (\nu_Q - \nu_P) = \nu_P - \nu_O$$

v'	v''	$^4\Pi_{-1/2} - {}^4\Sigma$		$^4\Pi_{1/2} - {}^4\Sigma$		$^4\Pi_{3/2} - {}^4\Sigma$		$^4\Pi_{5/2} - {}^4\Sigma$	
	Q	24526,8	(10)	24572,0	(10)	24618,2	(10)	24664,5	(6)
0,0	P			24540,6	(6)	24583,6	(2)	24629,7	(4)
	O							24552,5	(0)
	Q	24590,6	(3)	24639,7	(2)	24683,0	(4)	34729,6	(1)
1,1	P	24556,7	(4)	24601,2	(5)	24644,4	(4)	24690,7	(0)
	O			24520,1	(1)	24565,0	(2)		
	Q	24656,1	(1)	24702,4	(3)	24748,7	(2)	24802,0	(2)
2,2	P	24625,1	(0)	24672,0	(2)				
	Q			24762,7	(2)				
3,3	P			24737,6	(1)				
1,0	Q	25197,7	(2)	25246,3	(2)	25289,2	(0)		

45,2	46,2	46,3	
	43,0	46,1	
49,1	43,3	46,6	
44,5	43,2	46,3	
	44,9		
46,3	46,3	53,3	
46,9			
48,6	42,9		

TABLEAU III a

Classification vibrationnelle, nombres d'onde et intensités relatives des bandes de la séquence $\Delta v = 0$ du système $A\,^4\Pi - X\,^4\Sigma$ de TiF.

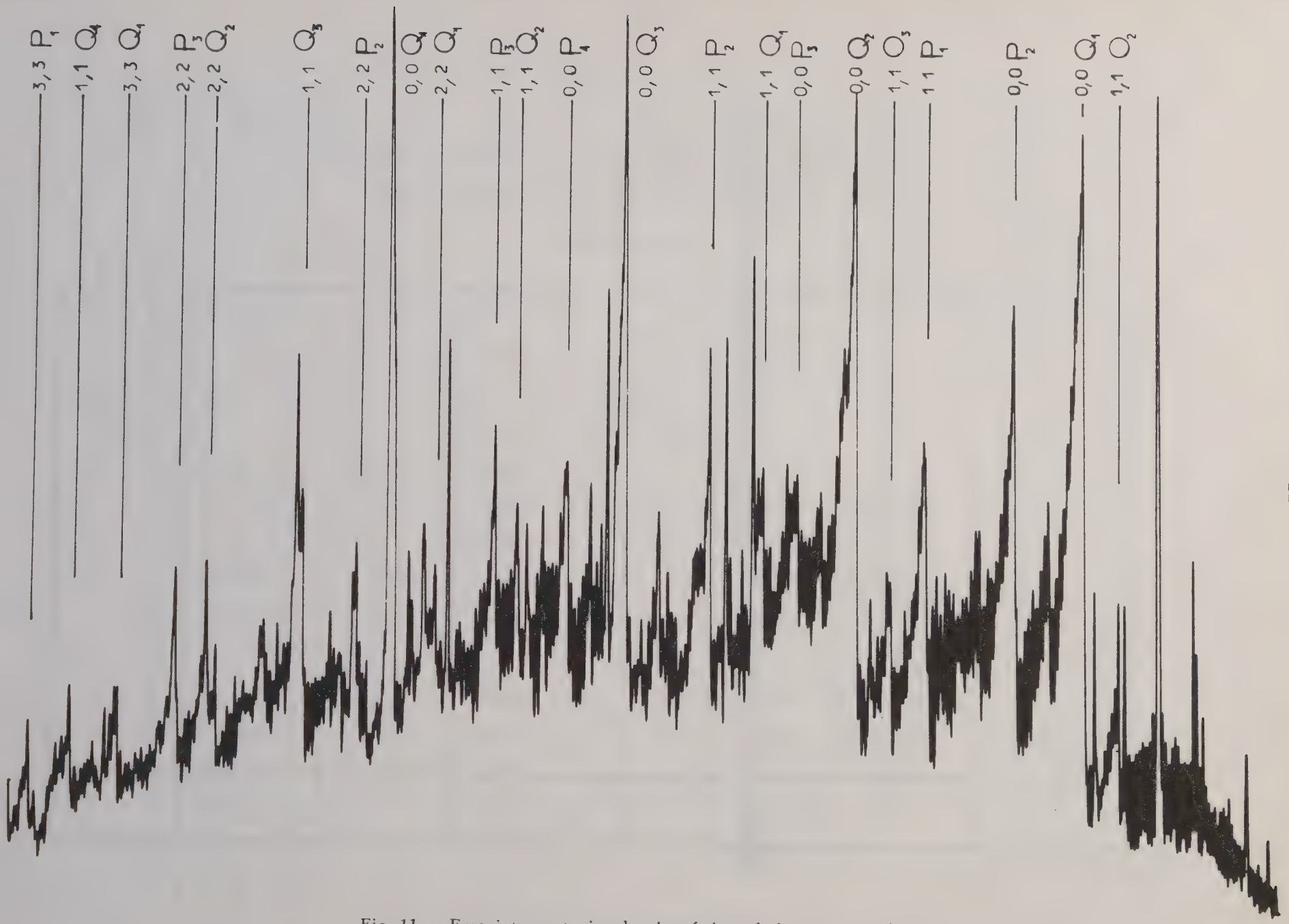


Fig. 11 - Enregistrement microdensitométrique de la séquence $\Delta v = 0$ du système $A\,^4\Pi - X\,^4\Sigma$ de Ti F

Les têtes Q analogues de chaque composant ont sensiblement la même intensité, et les branches satellites sont presque toujours moins intenses que les branches principales. La tête P de la bande 0,0 du 1er composant manque, mais nous observons, à partir de la tête Q et vers les grandes longueurs d'onde, une branche à structure rotationnelle assez bien résolue dans laquelle l'intensité des raies passe par un maximum pour s'annuler ensuite dans la région où devrait se former la tête. L'absence de cette tête, liée au fait que les raies de cette branche sont à peu près équidistantes, le profil aidu des têtes Q , tout ceci montre que B' et B'' sont peu différents; il est donc normal de s'attendre à de grandes distances entre les têtes Q et P des autres bandes .

Ce classement nous paraît le plus probable, bien qu'il soit possible de commencer par choisir les têtes 1,1 Q et 2,2 Q du 1er composant à 24 540,6 et 24 556,7 cm^{-1} . Mais il est alors difficile d'expliquer la présence des têtes peu intenses situées après les bandes du 4e composant. Seule l'analyse rotationnelle pourrait permettre une identification définitive. Mais, bien que nous puissions distinguer une structure rotationnelle dans nos bandes, la dispersion des spectrographes utilisés reste insuffisante pour pouvoir l'entreprendre, à cause de l'enchevêtrement des nombreuses branches présentes .

Dans les séquences $\Delta v = +1, +2$, nous n'observons que quelques bandes de faible intensité, dont les nombres d'onde, en cm^{-1} , sont :

- 25 197,7 (2) ; 25 221,0 (0) ; 25 233,1 (2) ; 25 246,3 (2) ; 25 265,7 (1) ; 25 289,2 (0)

- 25 895,4 (0) , 25 933 (0) ; 25 952,5 (0) .

Leur nombre restreint ne permet pas de les classer de façon certaine. Il ne nous est donc pas possible de déterminer les constantes vibrationnelles avec précision. Nous obtenons, avec l'interprétation choisie :

$$\omega''_e \ (cm^{-1}) = 607,1 + 2\, x''_e\, \omega''_e$$

$$\omega'_e \ (cm^{-1}) = 670,9 + 2\, x'_e\, \omega'_e$$

Par analogie avec le système à 4193 Å de $TiC\ell$, nous pensons que l'état inférieur de la transition est l'état fondamental de la molécule . L'étude du spectre d'absorption, effectuée simultanément à la nôtre par DIEBNER et KAY confirme notre hypothèse (24) .
Obtenu après pyrolyse-éclair du trifluorure de titane, il est très semblable à notre spectre d'émission. Seul le système à 3039 Å n'est pas observé. Le groupe débutant à 4077 Å est le plus intense; il est interprété comme la séquence $\Delta v = 0$ d'une transition $^4\Pi - X\,^4\Sigma$.
Nos analyses diffèrent cependant par l'attribution des différentes têtes (Tableau III b)

4) *Système* 3030 - 3100 Å .

Nous l'observons uniquement sur les plaques obtenues à l'aide du spectrographe à prisme, car il est beaucoup moins intense que le système précédent. Il comprend essentiellement un

V'	V"	$^4\Pi_{-1/2} - {}^4\Sigma$		$^4\Pi_{1/2} - {}^4\Sigma$		$^4\Pi_{3/2} - {}^4\Sigma$		$^4\Pi_{5/2} - {}^4\Sigma$
0,0	Q	24526.6 (5)	13,7	24540,3 (4)	17,8	24558,1 (3)	13,7	24571,8 (6)
	P	24521,4 (1)	12,2	24533,6 (2)	18,9	24552,5 (2)		
1,1	Q			24601,2 (3)	17,0	24618,2 (7)	10,7	24628,9 (3)
	P			24594,6 (3)	14,9	24609,5 (2)	14,2	24623,7 (3)
2,2	Q	24644,3 (3)	20,1	24664,4 (10)	18,5	24682,9 (5)	15,6	24698,5 (2)
	P	24639,8 (4)	14,8	24654,6 (2)	20,6	24675,2 (3)		
3,3	Q	24708,4 (4)	20,7	24748,8 (5)	17,9	24766,7 (5)	17,9	24766,7 (5)
	P	24702,4 (2)	17,5	24719,9 (3)	16,8	24736,7 (2)	18,5	24755,2 (3)
4,4	Q	24766,7 (5)	17,9	24784,6 (4)	17,3	24801,9 (3)	16,9	24818,8 (2)
	P	24755,2 (3)						

TABLEAU III b

Résultats de DIEBNER et KAY

groupe de huit bandes, ayant des profils de raies, dégradées vers le violet et situées entre 3030 et 3040 Å (Fig. 12). Vers le rouge nous discernons un groupe analogue, bien plus faible, entre 3090 et 3100 Å, mais nous ne décelons aucune autre bande du côté des courtes longueurs d'onde .

Entre 3030 et 3040 Å les têtes de bandes se rangent en deux groupes de quatre; dans chaque groupe elles sont disposées à environ 26 cm^{-1} les unes des autres . Ceci nous conduit à interpréter ce système comme une seconde transition $^4\Pi - {}^4\Sigma$. Dans le groupe principal, qui constitue probablement la séquence $\Delta v = 0$, les quatre têtes les plus intenses sont choisies comme têtes (0,0) Q ; les quatre autres sont vraisemblablement les têtes (1,1) Q . La classification est contenue dans le tableau IV .

v', v''	λ (Å)	ν (cm^{-1})
0,1 Q_1	3096,9	32981,0
1,2 Q_1	3095,7	32993,5
0,1 Q_2	3094,4	32307,1
1,2 Q_2	3093,3	32318,6
0,1 Q_3	3091,9	32333,2
0,0 Q_1	3039,6	32889,5
1,1 Q_1	3038,3	32903,6
0,0 Q_2	3037,0	32917,7
1,1 Q_2	3035,7	32931,7
0,0 Q_3	3034,6	32943,7
1,1 Q_3	3033,4	32956,7
0,0 Q_4	3032,4	32967,6
1,1 Q_4	3031,2	32980,6

TABLEAU IV

Longueurs d'onde et nombres d'onde des têtes de bandes du système $B^4\Pi - X^4\Sigma$.

Nous ne repérons pas suffisamment de bandes pour déterminer avec précision les fréquences vibrationnelles, dont les valeurs approximatives sont, en cm^{-1} :

$$\omega''_e = 608 + 2\, x''_e \omega''_e$$

$$\omega'_e = 622 + 2\, x'_e \omega'_e$$

Nous retrouvons pour ω''_e une valeur très proche de celle de l'état fondamental; ce dernier

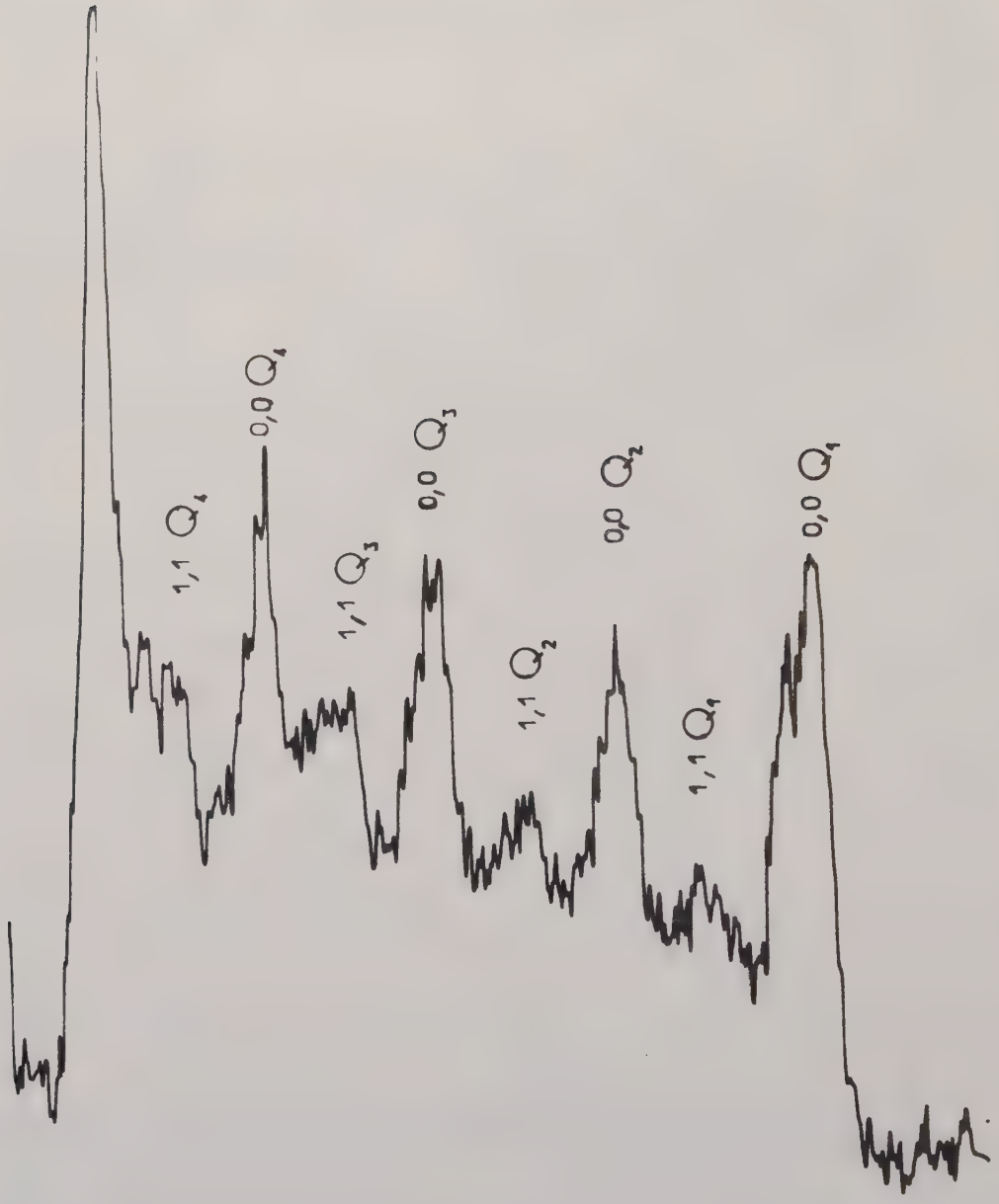


Fig. 12

Enregistrement microdensitométrique
de la séquence $\Delta v = 0$ du système $B\,^4\Pi - X\,^4\Sigma$ de TiF .

doit donc être l'état inférieur de cette seconde transition, que nous écrivons $B\,^4\Pi - X\,^4\Sigma$.

Remarquons que DIEBNER et KAY trouvent 593 cm^{-1} pour la fréquence vibrationnelle de l'état fondamental . Nous pensons que notre valeur, légèrement supérieure à 608 cm^{-1} , est plus probable que la leur, puisqu 'elle est obtenue de deux façons différentes. Les résultats de l'analyse vibrationnelle de ce second système confirment l'interprétation que nous avons donnée pour la transition $A\,^4\Pi - X\,^4\Sigma$,

V - MONOBROMURE DE TITANE .

Nous venons de montrer que les spectres des monofluorure et monochlorure de titane sont caractérisés par la présence d'un groupe de bandes très intense dans le violet. Nous retrouvons un groupe analogue dans les spectres d'émission et d'absorption du monobromure de titane, mais aussi de nombreux autres systèmes ayant une intensité notable .

1) *Obtention des spectres .*

a) Emission .

Les radicaux TiBr apparaissent dans une décharge type Schüler, véhiculée par de l'hélium ou de l'argon, à travers les vapeurs de $TiBr_4$. Le tétrabromure de titane est un produit solide ayant une faible tension de vapeur à la température ordinaire, et il nous a fallu chauffer doucement le tube à décharge à l'aide d'un courant d'air chaud. La décharge prend alors une couleur bleu-pâle ; la pression de gaz rare est voisine de 2 torrs et la tension est égale à 5000 V.

Les bandes sont photographiées à l'aide d'un spectrographe à réseau plan ayant une dispersion inverse voisine de 0,8 Å/mm dans le domaine spectral étudié. Toutefois les moins intenses sont obtenues avec un réseau moins dispersif (1,95 Å/mm vers 4200 Å) .

b) Absorption

Le monobromure de titane est produit par photolyse-éclair du tétrabromure. Celui-ci est un produit commercial, qu'il est nécessaire de redistiller sous vide avant l'expérience . Les spectres sont pris sur plaques « Kodak 103.0 » au moyen d'un spectrographe à réseaux croisés, ayant une dispersion inverse de 2,7 Å/mm à 4200 Å . En dessous de 4000 Å nous ne pouvons employer qu'un spectrographe à prisme de quartz donnant une dispersion inverse de 10 Å/mm à 3800 Å .

2) *Description des spectres .*

Le spectre d'absorption comprend un grand nombre de raies du titane et des groupes de bandes entre 3800 et 4400 Å (Fig. 13) .

Les raies sont particulièrement nombreuses lorsque nous photolysons $TiBr_4$ pur. L'étude du spectre est alors difficile, car ces raies masquent de nombreuses têtes de bandes; d'autre part, les bandes ayant souvent un profil de raie, des confusions sont possibles . Toutefois, si nous photodissocions les vapeurs du tétrabromure diluées par de l'hélium, nous obtenons un spectre

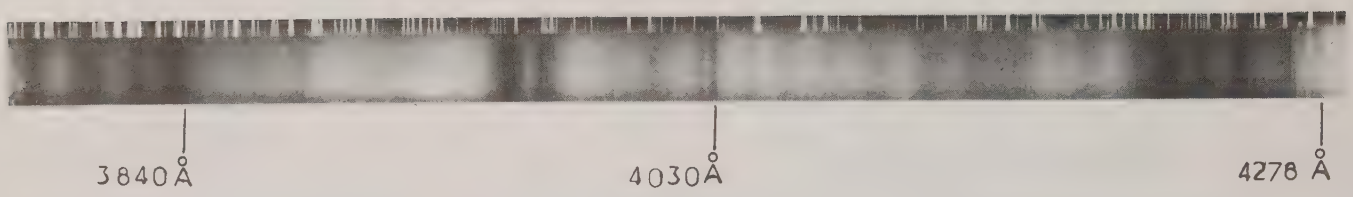


Fig. 13

Spectre d'absorption de TiBr

qui peut-être pratiquement exempt de raies. Leur nombre diminue au fur et à mesure que nous augmentons la pression d'hélium, celle de $TiBr_4$ étant maintenue constamment égale à sa tension de vapeur à 20 °C . Pour avoir un bon spectre, nous opérons sous une pression totale de 10 torrs, avec un éclair photolytique dissipant 1400 joules et un délai de 20 µ s. Au delà de cette pression l'intensité des bandes diminue; elle devient nulle au-dessus de 30 torrs.

Les mêmes observations peuvent être faites à dilution constante, si l'on prend les spectres avec des retards de plus en plus grands . Les raies, qui se superposent aux bandes pour de faibles retards (10 à 20 µ s), disparaissent progressivement. Parallèlement, l'intensité des bandes décroît pour devenir pratiquement nulle au bout d'un temps qui dépend de la dilution. Il est de 300 µ s pour une pression totale de 0 ,4 torr.

Nous remarquons que dans les deux cas, toutes les bandes évoluent de la même façon; nous en déduisons qu'elles doivent toutes appartenir à la même espèce moléculaire .

Le spectre d'émission est analogue au spectre d'absorption. Nous y retrouvons les mêmes bandes, avec pour un très petit nombre d'entre elles seulement, des différences d'intensité importantes, et évidemment de nombreuses raies atomiques qu'il est impossible d'éliminer et qui empêchent le repérage de certaines têtes. Nous observons quelques bandes supplémentaires à l'issue de très longues poses .

La plupart des mesures sont effectuées sur les plaques obtenues en émission avec le réseau le plus dispersif, ou avec le second réseau pour les bandes les plus faibles. Dans quelques domaines très embrouillés en émission, nous les effectuons sur les plaques d'absorption .

Dans tous les systèmes analysés, l'absence de déplacements isotopiques importants dus au brome montre que les bandes sont toujours voisines des origines des systèmes; lorsqu'ils sont observés, ils permettent la numérotation vibrationnelle .

3) *Systèmes* A_1 et A_2 (*Région* 4278 - 4418 Å)

Le groupe le plus intense est situé à 4278 Å , le spectre s'étendant vers les courtes longueurs d'onde. Nous n'observons vers le rouge que quelques bandes de faible intensité que nous classons pour la plupart en deux systèmes A_1 et A_2 . Ces bandes sont dégradées vers le violet et présentent généralement deux têtes (Tableau V) .

Remarquons que, contrairement à la plupart des autres systèmes, quelques bandes des séquences $\Delta v = \pm 1 , - 2$ ont une intensité appréciable par rapport à celles de la séquence $\Delta v = 0$. Les bandes des molécules isotopiques Ti ^{79}Br et Ti ^{81}Br , d'égale intensité, sont séparées par des distances qui correspondent aux déplacements calculés (Tableau VI) . Nous en déduisons les constantes :

ν_e 23255 cm^{-1}

A_1 ω''_e = 311,0 cm^{-1} $x''_e \omega''_e$ = 1,8 cm^{-1}

ω'_e = 384,4 cm^{-1} $x'_e \omega'_e$ = 3,7 cm^{-1}

ν_e = 23199 cm^{-1}

A_2 ω''_e = 308 cm^{-1} $x''_e \omega''_e$ = 1,5 cm^{-1}

ω'_e = 374,9 $cm^{-1} + 2 x'_e \omega'_e$ ($\simeq$ 382 cm^{-1}) .

Elles sont très voisines pour les deux systèmes. Nous en concluons que A_1 et A_2 doivent être les deux composants d'un même système A .

TABLEAU V

Classification vibrationnelle, longueurs d'onde, nombres d'onde et intensités relatives en émission et en absorption. Les données se rapportent aux bandes de Ti ^{79}Br *sauf pour le système* J (Ti ^{81}Br) .

	v', v''	λ (Å)	ν cm^{-1}	I	
				ém.	abs.
Système A_1 (V)	0,2 P	4408,22 (b)	22678,5	0	
	1,3 P	4393,37 (b)	22755,2	1	
	2,4 P	4379,33 (b)	22828,1	1	
	0,1 P	4349,69	22983,7	2	1
	0,1 Q	4345,56 (b)	23005,5	1	
	1,2 P	4336,00 (b)	23056,2	2	
	2,3 P	4323,12 (b)	23124,9	1	1
	0,0 P	4292,32	23290,9	5	2
	0,0 Q	4288,48	23311,7	5	2
	1,1 P	4279,56	23360,3	2	0
	1,0 P	4223,95	23667,8	0	1
	1,0 Q	4220,68	23686,2	0	1
Système A_2 (V)	0,2 P	4417,96 (b)	22628,5	0	
	0,1 P	4359,76 (b)	22930,6	1	
	1,2 P	4346,34 (b)	23001,4	2	1
	0,0 P	4302,62	23235,1	2	2
	0,0 Q	4298,98 (b)	23254,8	0	
	1,1 P	4289,68 (b)	23305,2	1	0
	1,0 P	4233,89	23612,3	1	2
Système C (V)	2,2 P	4244,42	23553,7	1	
	2,2 Q	4242,71	23563,2	2	4
	1,1 P	4243,53	23558,7	4	4
	1,1 Q	4241,65	23569,1	3	5
	0,0 P	4242,34	23565,3	2	
	0,0 Q	4240,59	23575,0	4	6
Système D (V)	2,2 P	4230,31	23632,3	1	2
	2,2 Q	4229,21	23638,4	1	
	1,1 P	4229,93	23634,4	3	5
	1,1 Q	4228,06	23644,9	10	10
	0,0 P	4228,82	23640,6	3	3
	0,0 Q	4226,96	23651,0	9	10
Système E (R)	1,2	4264,12	23444,9	1	1
	0,0	4213,54	23726,3	6	7
	1,1	4211,70	23736,3	6	7
	2,2	4209,80	23747,4	5	6
	3,3	4207,95	23757,9	4	5
	4,4	4206,12	23768,2	3	4
	5,5	4204,29	23778,5	2	3
	6,6	4202,49	23788,8	2	2
	7,7	4200,70	23798,8	2	2
	8,8	4198,99	23808,5	1	1
	9,9	4197,26	23818,3	1	1
	10,10	4195,61	23827,7	0	1
	11,11	4193,97	23837,0	0	0
	12,12	4192,3 (a)	23846,5		0
	13,13	4190,8 (a)	23855,1		0
	14,14	4189,0 (a)	23865,3		0
	15,15	4187,5 (a)	23873,9		0

	v', v''	λ (Å)	ν cm^{-1}	I	
				ém.	abs.
Système F (V)	0,0 P	4 184,2 (a)	23892,7		1
	0,0 Q	4 181,19 (a)	23909,9		3
	1,1 P	4 182,8 (a)	23900,7		1
	1,1 Q	4 179,70 (a)	23918,4		3
	2,2 P	4 181,64 (a)	23907,3		1
	2,2 Q	4 178,28 (a)	23926,5		2
	3,3 P	4 180,19 (a)	23915,6		0
	3,3 Q	4 176,76 (a)	23935,2		1
	4,4 P	4 178,72 (a)	23924,0		0
	4,4 Q	4 175,2 (a)	23944,2		0
Système G (V)	0,0 P	4 156,61 (a)	24051,3		1
	0,0 Q	4 153,9 (a)	24067,0		3
	1,1 P	4 154,5 (a)	24063,5		0
	1,1 Q	4 151,42	24081,3		3
	2,2 P	4 152,08	24077,5		1
	2,2 Q	4 149,02	24095,3		2
	3,3 P	4 149,60	24091,9		1
	3,3 Q	4 146,80	24 108,2		1
Système H (R)	0,0	4058,92	24630,1	2	1
	1,1	4057,86	24636,6	1	1
	2,2	4056,73	24643,4	1	0
	3,3	4055,5	24650,9	0	0
Système I (R)	0,0 Q	4030,07	24806,5	3	6
	0,0 R	4028,87	24813,8	4	6
	1,1 Q	4028,36	24817,0	3	6
	1,1 R	4027,04	24825,1	2	5
	2,2 R	4025,23	24836,5	3	5
Système J_1 (R)	1,2 Q	3887,1 (b)	25718,8	0	
	2,3 Q	3885,8 (b)	25727,4	0	
	3,4 Q	3884,8 (b)	25734,1	0	
	4,5 Q	3883,8 (b)	25740,7	0	
	0,0 Q	3841,55	26023,8	3	
	0,0 R	3840,29	26032,3	2	
	1,1 Q	3840,55	26030,6	2	
	1,1 R	3839,26	26039,3	2	
	2,2 Q	3839,50	26037,7	2	
	2,2 R	3838,24	26046,2	1	
	3,3 Q	3838,52	26044,3	1	
	3,3 R	3837,24	26053,0	3	
	4,4 Q				
	5,5 Q	3836,52	26057,9	1	
	6,6 Q	3835,56	26064,4	1	
	1,0 Q	3794,90	26343,7	0	
	2,1 Q	3793,97	26350,1	0	
	3,2 Q	3793,10	26356,2	0	
	4,3 Q	3792,24	26362,2	0	
	5,4 Q	3791,50	26367,3	0	
	6,5 Q	3790,50	26374,3	0	
Système J_2 (R)	2,3 Q	3871,8 (b)	25820,5	0	
	3,4 Q	3870,5 (b)	25829,1	0	
	0,0 Q	3828,27	26114,1	3	
	0,0 R	3826,49	26126,2	0	
	1,1 Q	3826,83	26123,9	2	
	2,2 Q	3825,75	26131,3	2	
	3,3 Q	3825,10	26135,7	0	
Système J_3 (R)	2,3 Q	3857,0 (b)	25919,5	0	
	0,0 Q	3814,31	26209,6	2	
	2,2 Q	3811,85	26226,5	0	
	3,3 Q	3810,47	26236,0	1	
	4,4 Q	3809,24	26244,5	1	

4) *Système* B (*Groupe à* 4278 Å) .

Le groupe principal, très intense en émission comme en absorption, s'étend vers le violet à partir de 4278 Å (Fig. 14, 15) .

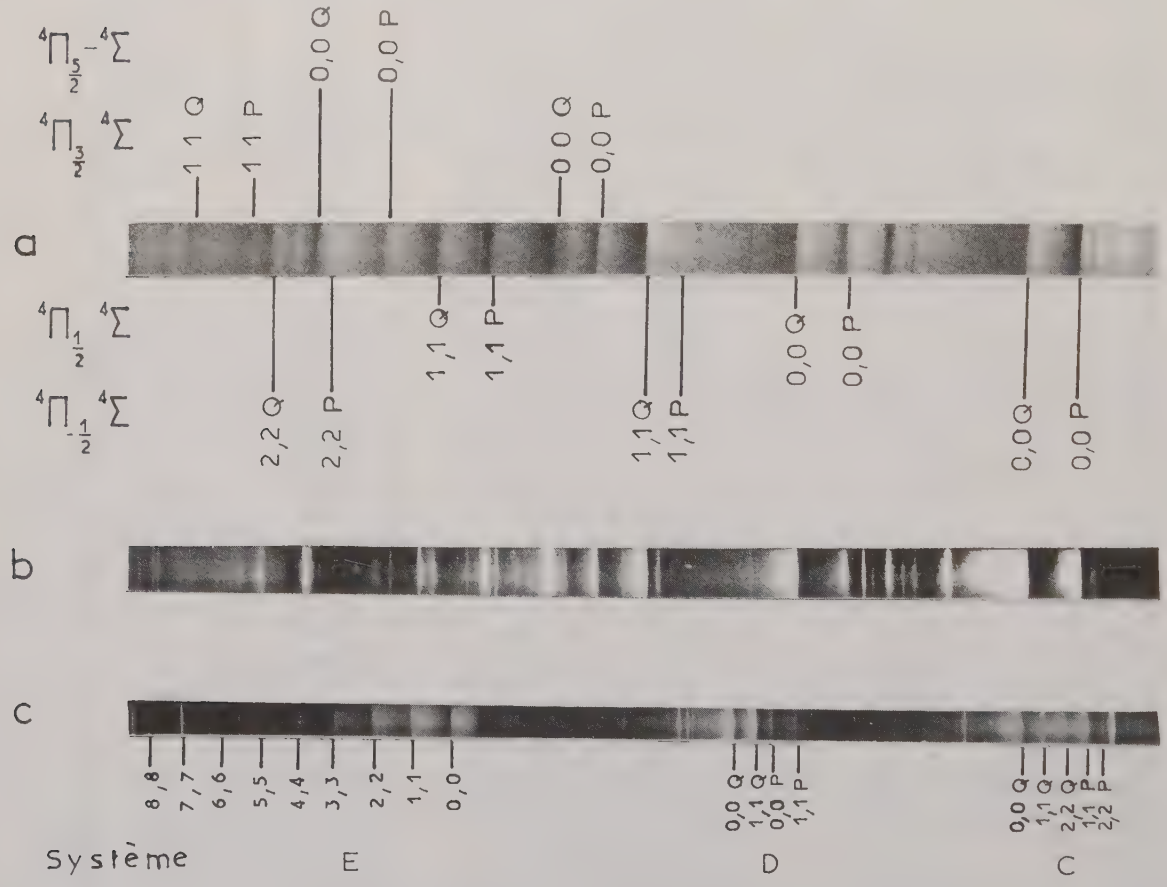


Fig. 14

a, b) Séquence $\Delta v = 0$ du système $^4\Pi - X\ ^4\Sigma$ en absorption et en émission .

c) Systèmes C , D , E en émission .

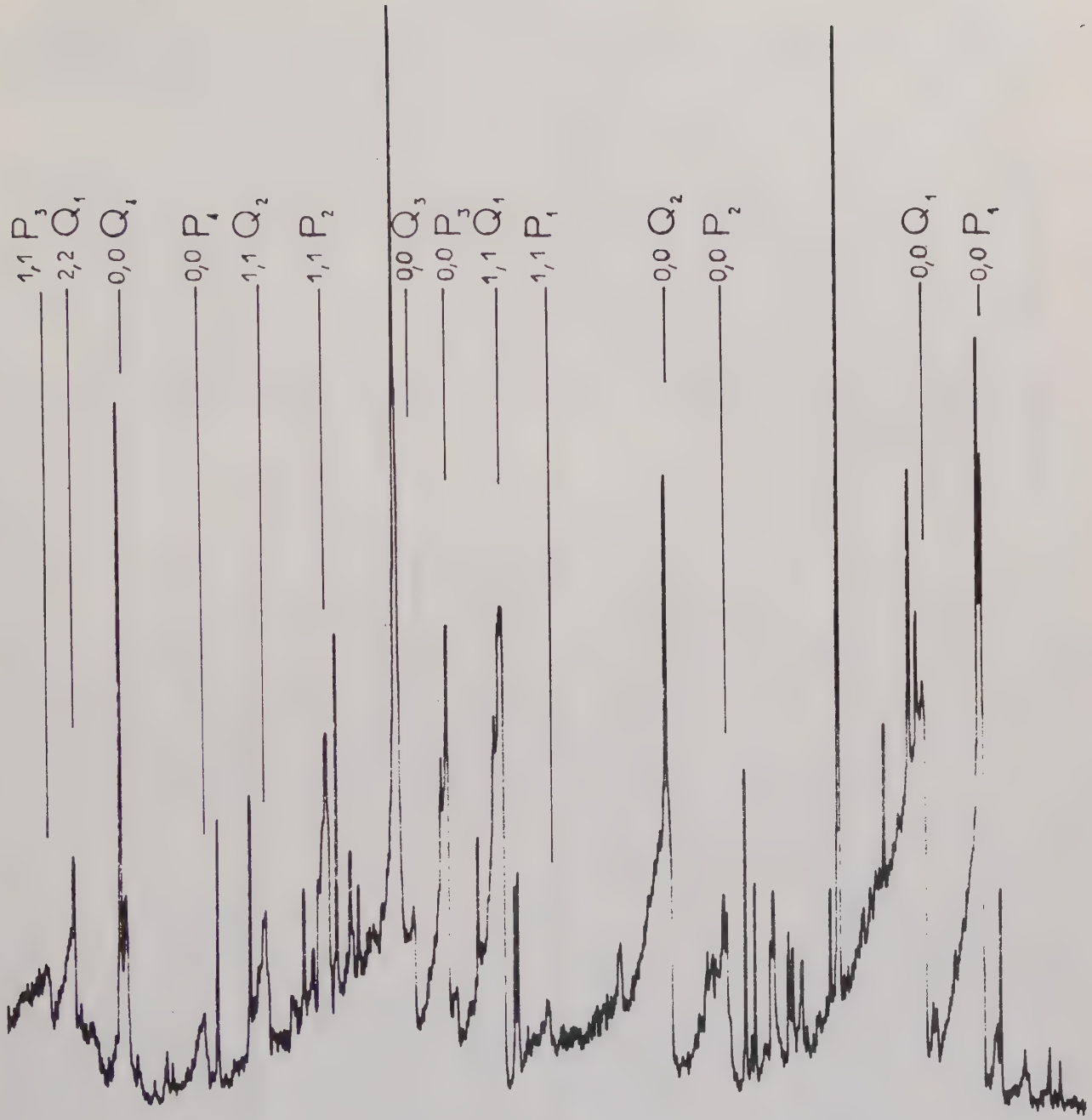


Fig. 15

Enregistrement microdensitométrique
de la séquence $\Delta v = 0$ du système B de Ti Br.

Les bandes sont dégradées vers les courtes longueurs d'onde. Les têtes sont nombreuses et disposées sans régularité apparente, ce qui semble impliquer une transition de haute multiplicité. L'ensemble est comparable au groupe de $TiC\ell$ situé à 4193 Å et à celui de TiF à 4077 Å. Nous avons donc cherché à l'expliquer de façon analogue comme une transition $^4\Pi - {}^4\Sigma$, l'état inférieur étant l'état fondamental de ces molécules .

Entre 4245 et 4280 Å nous pouvons effectivement classer les nombres d'onde de toutes les têtes des bandes dégradées vers le violet conformément aux caractères d'une transition $^4\Pi - {}^4\Sigma$ rappelés au début du chapitre (tableau VII) . Les bandes sont celles de la séquence $\Delta v = 0$ d'une telle transition. Nous observons que de nombreuses têtes sont distantes de 38 cm^{-1} environ . C'est le cas en particulier de quatre têtes parmi les plus intenses, que nous choisissons comme (0,0) Q . Nous suivons la séquence jusqu'à la bande (2,2) qui est déjà de bien moindre intensité. Celle-ci augmente beaucoup dans les deux groupes suivants, situés à 4244,8 et 4227,0 Å , qui ne semblent donc pas appartenir à cette même transition .

Déplacements isotopiques ($\nu_{Ti\ ^{81}Br} - \nu_{Ti\ ^{79}Br}$)

Système	v' , v''	$\Delta\nu$ obs. (cm^{-1})	$\Delta\nu$ calc. (cm^{-1})
A_1	0,2 P	+ 2,9	+ 2,9
	0,1 P	+ 1,4	+ 1,4
	1,2 P	+ 1,2	+ 1,1
	2,3 P	+ 1	+ 0,8
	1,0 Q	- 1,8	- 1,8
A_2	0,1 P	+ 1,5	+ 1,4
	1,0 P	- 1,6	- 1,8
B	0,1 Q_1	+ 1,5	+ 1,4
	0,1 Q_2	+ 1,7	+ 1,4
	0,1 Q_3	+ 1,4	+ 1,4
	1,0 Q_1	- 1,8	- 1,6
	1,0 Q_2	- 1,3	- 1,6
E	1,2	+ 1,3	+ 1,4
J_1	1,0 Q	- 1,4	- 1,5
	2,1 Q	- 1,9	- 1,5
	5,4 Q	- 1,7	- 1,6

TABLEAU VI

Comme pour TiF et TiCℓ , les autres séquences n'apparaissent que très faiblement ou pas du tout. Du côté des courtes longueurs d'onde, nous observons une bande à 23719 cm^{-1} d'intensité faible en émission et, au contraire, forte en absorption, juste avant les bandes intenses du système que nous appelons E .

Classification vibrationnelle des bandes du système B *de* Ti ^{79}Br.

	$^4\Pi_{-1/2} - {}^4\Sigma$	δ	$^4\Pi_{1/2} - {}^4\Sigma$	δ	$^4\Pi_{3/2} - {}^4\Sigma$	δ	$^4\Pi_{5/2} - {}^4\Sigma$
(0,0)							
Q	23 375,0 (10,10) (4 276,88)	36	23 411,0 (7, 8) (4 270,29)	38,7	23 449,7 (5,10) (4 263,25)	38,5	23 488,2 (5,8) (4 256,26)
P	23 366,9 (10,10) (4 278,35)	36,3	23 403,2 (5,5) (4 271,72)	39,6	23 442,8 (5,5) (4 264,51)	34,4	23 477,2 (2,5) (4 258,25)
O			23 373,4 (2, –) (4 277,16)	44,8	23 418,2 (2,4) (4 268,98)	29,2	23 447,4 (4,3) (4 263,66)
N					23 364,7 (3,2) (4 278,76)	27,8	23 392,5 (5,2) (4 273,68)
(1,1)							
Q	23 434,8 (10,10) (4 265,95)	33,6	23 468,4 (4,8) (4 259,85)	40,6	23 509,0 (– , 3) (4 252,49)		
P	23 428,7 (2,2) (4 267,07)	31,0	23 459,7 (5,8) (4 261,43)	39,4	23 499,1 (2,2) (4 254,28)	45,6	23 544,7 (1,1) (4 246,05)
O					23 461,6 (1,2) (4 261,09)		
(2,2)							
Q	23 495,8 (4,4) (4 254,89)	33,6	23 529,4 (– , 4) (4 248,81)				
P	23 486,3 (1,2) (4 256,61)	32,8	23 519,1 (2, 3) (4 250,67)				
(3,3)							
Q	23 556,1 (1,0) (4 243,99)						
P	23 548,0 (1,0) (4 245,45)						
(0, 1)							
Q	23 086,0 (1,0) (4 330,41)	34,7	23 120,1 (1, –) (4 324,02	33,4	23 154,1 (1, –) (4 317,68)		
P	23 076,3 (0, –) (4 332,32)						
(1, 0)							
Q	23 728,9 (1, –) (4 213,08)	33,2	23 762,1 (1, –) (4 207,20)	34,4	23 796,5 (1, –) (4 201,12)		
P	23 719,0 (1, 7) (4 214,85)						

Après le nombre d'onde, dans les parenthèses, les nombres indiquent l'intensité relative de la bande en émission, puis en absorption. Sous le nombre d'onde est portée la longueur d'onde .

TABLEAU VII

Il pourrait s'agir de la tête (1,0) P du 1er composant ; les autres bandes de la séquence seraient masquées par le système E . Nous en repérons cependant quelques unes en émission.

Vers le rouge. nous pouvons observer quelques bandes de faible intensité à l'issue de très longues poses . Quelques unes peuvent être identifiées comme les têtes P et Q de la séquence $\Delta v = -1$. Mais dans cette région les bandes les plus nettes appartiennent au système A . Les déplacements isotopiques, lorsqu'ils sont observés, sont compatibles avec notre classification (Tableau VI) . Les valeurs approchées des fréquences vibrationnelles et les termes électroniques des quatre composants sont :

$$\omega''_e \simeq 292 \text{ cm}^{-1}$$

$$\omega'_e \simeq 350 \text{ cm}^{-1}$$

$$T_e \quad \begin{cases} {}^4\Pi_{5/2} \simeq 23549 \text{ cm}^{-1} \\ {}^4\Pi_{3/2} \simeq 23421 \text{ cm}^{-1} \\ {}^4\Pi_{1/2} \simeq 23383 \text{ cm}^{-1} \\ {}^4\Pi_{-1/2} \simeq 23346 \text{ cm}^{-1} \end{cases}$$

5) *Systèmes* C, D, E, F, G, H (*Région* 4030 - 4345 Å) .

Les spectres d'absorption pris à faible dispersion montrent qu'au système B succèdent 3 « bandes » intenses à 4245 , 4228 et 4215 Å , suivies par d'autres « bandes » plus faibles. En fait l'étude à grande dispersion prouve que ces « bandes » sont presque toujours des séquences très resserrées. Il n'est pas possible de les interpréter dans le cadre d'un système unique; au contraire, chacune d'elles semble constituer la séquence principale d'un système particulier (Tableau V) .

Le groupe le plus caractéristique (système E) commence à 4214,7 Å (fig. 14) . Les bandes, qui ne possèdent qu'une tête, sont dégradées vers le rouge et leur intensité décroît régulièrement vers le violet. L'aspect général est celui d'une très belle séquence que nous suivons jusqu'à la bande (11,11) en émission et jusqu'à la bande (15,15) en absorption (Fig. 16) . Il faut noter que la séquence se développe vers le violet, alors que les bandes sont dégradées vers le rouge, ce qui indique que les distances d'équilibre entre les deux atomes dans les deux états doivent être voisines. Ce fait est assez courant chez les monohalogénures des éléments de transition; il est observé pour plusieurs systèmes de la molécule isoélectronique ZrCℓ ; nous le retrouvons pour TiBr dans d'autres systèmes. Il en résulte que la séquence $\Delta v = 0$ est alors généralement bien développée, tandis que les autres sont faibles pour autant qu'elles soient observées . Dans le cas présent, le repérage de ces séquences est difficile, car elles sont superposées à des bandes plus intenses d'autres systèmes .

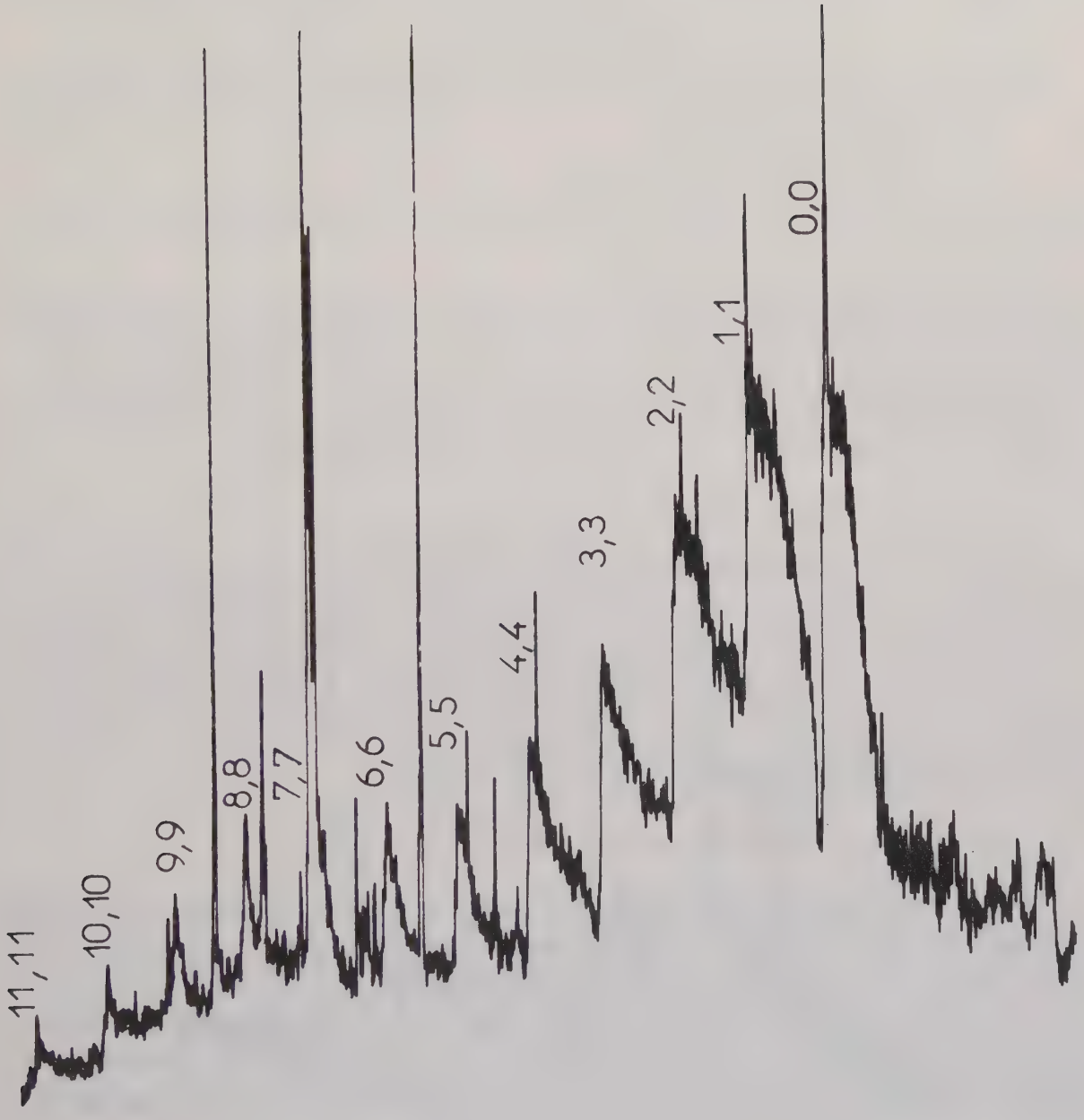


Fig. 16

Enregistrement microdensitométrique du système E de Ti Br .

La forte population des niveaux vibrationnellement excités de l'état inférieur dans les expériences de photolyse par éclair peut sembler anormale, puisqu'il est exceptionnel d'observer en absorption une séquence jusqu'à la bande (15,15) . Ceci peut s'expliquer par la formation de Ti Br :

- dans l'état inférieur vibrationnellement excité ;
- dans l'état inférieur aux niveaux $v'' = 0,1 \ldots$ suivie par des transitions électroniques vers des états supérieurs ;
- dans des états électroniques excités .

Dans les deux derniers cas, le retour vers l'état inférieur peut peupler ses niveaux vibrationnels élevés .

Le système H est analogue au précédent, mais la séquence principale est nettement moins étendue. Les bandes des autres systèmes (C, D, F , G) sont doubles et dégradées vers le violet; les séquences $\Delta v = 0$ des systèmes C et D se développent vers le rouge et leur structure apparaît surtout en émission, tandis que celle des deux autres systèmes, F et G , est plus nette en absorption. Les autres séquences ne sont pas observées .

6) *Région* 3950 – 4030 Å .

Dans ce domaine, des bandes intenses apparaissent à nouveau. L'aspect du spectre est très complexe. Les bandes se recouvrent les unes les autres et les dégradés sont variables lorsqu'ils peuvent être définis; il est souvent impossible de localiser les têtes. Toute classification est donc difficile et nous n'en proposerons une que pour le groupe à 4030 Å , dont la structure apparaît en émission sur les spectres les mieux résolus (système I). Ce groupe constitue une séquence $\Delta v = 0$ de bandes à deux têtes ; elle se développe vers le violet, alors que les bandes sont dégradées vers le rouge (Tableau V) .

7) *Système* J *(région* 3780 – 3950 Å) .

Les dernières bandes intenses apparaissent à partir de 3840 Å . Dégradées vers le rouge, elles possèdent deux têtes et sont disposées en quatre groupes de plus en plus faibles à 3841 , 3828 , 3816 et 3795 Å . La figure 17 montre l'enregistrement microdensitométrique de celui qui débute à 3841 Å. Les trois premiers sont disposés régulièrement à un peu plus de 90 cm^{-1} l'un de l'autre. Cette distance est trop faible pour que l'on puisse les interpréter comme trois séquences $\Delta v = 0 , 1, 2$. Nous pensons plutôt qu'il s'agit des séquences $\Delta v = 0$ de trois composants du même système J .

Le quatrième groupe, beaucoup plus intense en absorption qu'en émission, serait constitué par des bandes de la séquence $\Delta v = +1$. Vers le rouge, quelques bandes de la séquence $\Delta v = -1$ apparaissent en émission à l'issue de très longues poses, et faiblement en absorption sur les spectres pris à petite dispersion. L'analyse proposée est contenue dans le ta-

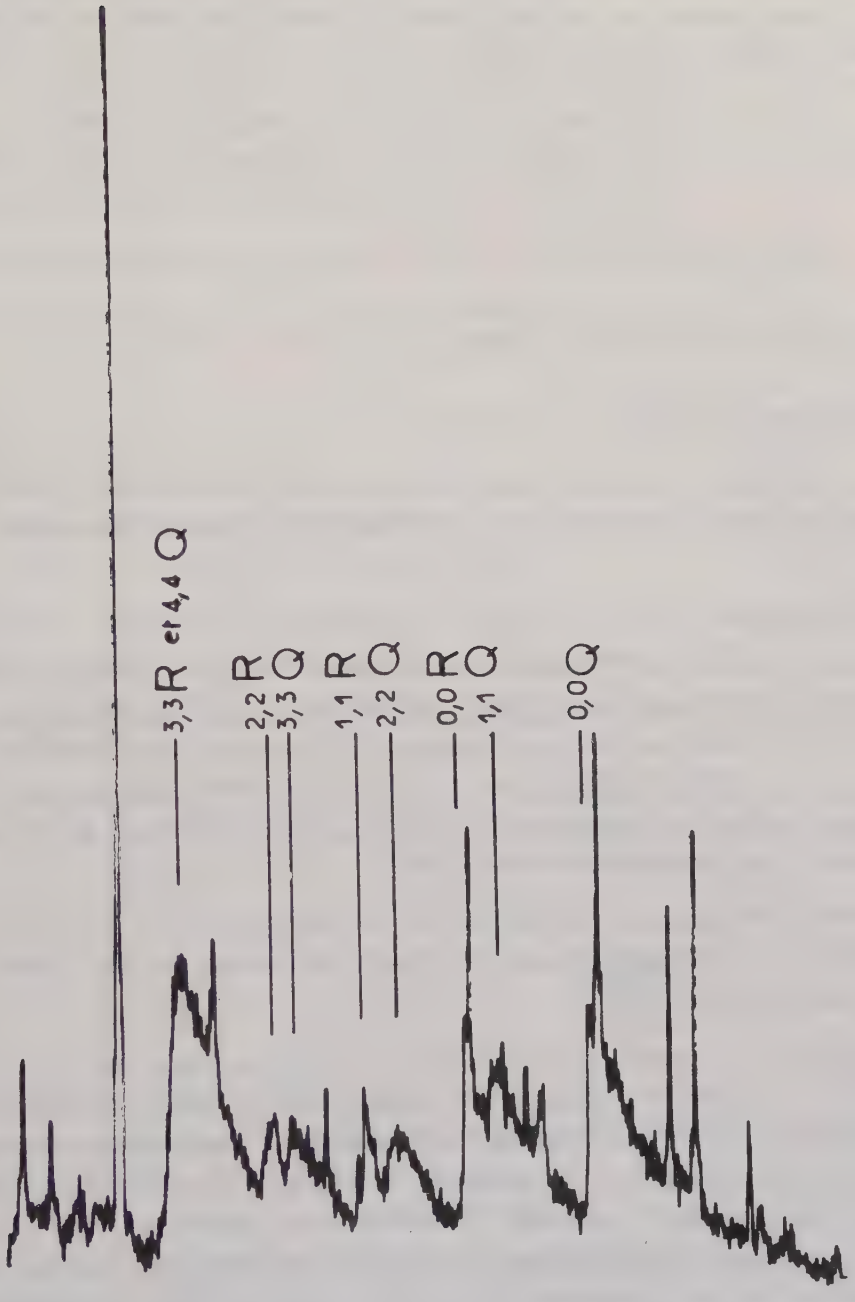


Fig. 17

Enregistrement microdensitométrique du système J_1 de TiBr

bleau V ; au voisinage des origines de J_1 et J_2 toutes les bandes sont classées; au contraire, nous n'avons extrait que quelques bandes du groupe très complexe que forme J_3 . Nous déduisons pour J_1 les constantes :

$$\omega'_e = 320{,}5 \text{ cm}^{-1} \qquad x'_e\,\omega'_e = 0{,}3 \text{ cm}^{-1}$$

$$\omega''_e = 314{,}1 \text{ cm}^{-1} \qquad x''_e\,\omega''_e = 0{,}5 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_e = 26\,027 \text{ cm}^{-1}$$

La fréquence vibrationnelle de l'état inférieur est voisine de celle du système A .

8) *Remarque .*

D'autres « bandes » contenant de très nombreuses têtes resserrées s'étendent vers le violet à partir de : 4 135 , 4 119, 4 112 , 4 095 , 4 043, 4 008 , 3 991, 3 966 et 3 957 Å .

9) *Discussion .*

Nous venons d'établir que le spectre du monobromure de titane contient de nombreux systèmes de bandes, apparaissant aussi bien en absorption qu'en émission. Ils ne possèdent pourtant pas tous le même état inférieur, puisque les fréquences vibrationnelles ω''_e dans les systèmes A et B sont différentes (311 et 292 cm^{-1}). Nous retrouvons, comme pour d'autres monohalogénures des éléments de transition tels que ScF et Sc Cℓ , plusieurs états voisins de basse énergie (26) .

Pour établir avec certitude la nature des différentes transitions, il faudrait pouvoir procéder à l'analyse rotationnelle. Malheureusement une dispersion inverse de 0,8 Å/ mm est encore insuffisante pour la mener à bien .

Nous avons admis que le groupe le plus intense constituait la séquence $\Delta v = 0$ d'une transition $^4\Pi - X\,^4\Sigma$. Il nous est très difficile de déterminer la nature des transitions des autres systèmes. En effet, nous ne localisons pas suffisamment de bandes des séquences $\Delta v = \pm 1$, ± 2 ... pour pouvoir déterminer sans ambiguité la fréquence vibrationnelle de l'état inférieur. Nous pensons cependant que le système E constitue une transition $\Sigma - \Sigma$ étant donné sa simplicité. Il est d'autre part suffisamment intense en absorption pour pouvoir faire intervenir l'état fondamental, et nous le noterons $^4\Pi - X\,^4\Sigma$. Le système H pourrait être dû à une transition du même type. Quant aux autres systèmes, leurs bandes ayant deux têtes, ils ne peuvent résulter que de transitions caractérisées par $\Delta\Lambda$ ou $\Delta\Omega = \pm 1$; certains ne font pas intervenir l'état fondamental, mais puisque nous les observons en absorption au cours de nos expériences de photolyse par éclair, l'état inférieur de ces transitions doit posséder une énergie électronique très peu importante .

VI - CONCLUSION .

Nous analysons dans ce chapitre des systèmes de bandes des molécules nouvelles TiF et TiBr . L'étude du spectre de TiCℓ en absorption confirme que le système intense déjà connu en émission fait intervenir l'état fondamental de la molécule. Tout à fait récemment, en 1970, SIVAJI , RAO et RAO découvrent deux systèmes de TiI qu'ils interprètent comme des transitions $A\ ^4\Pi - X\ ^4\Sigma$ et $B\ ^4\Sigma - X\ ^4\Sigma$ (25) .

Les spectres de ces molécules présentent tous les mêmes caractéristiques :

1 - Un système intense $\Pi - \Sigma$ de haute multiplicité :

$$^4\Pi \ - \ X\ ^4\Sigma$$

Les constantes T_e et ω_e varient régulièrement dans la série des monohalogénures de titane (Tableau VIII) .

2 - Les fréquences vibrationnelles étant très voisines, les bandes ont l'aspect de raies atomiques. Seules sont intenses les séquences $\Delta v = 0$.

3 - Les spectres contiennent de nombreux systèmes de bandes, souvent enchevêtrés. Plusieurs états de basse énergie sont voisins de l'état fondamental.

Ces spectres ressemblent bien à ceux d'autres monohalogénures ou monoxydes d'éléments de transition .

MOLECULE	$T_e(cm^{-1})$	$\omega''_e\ (cm^{-1})$	$\omega'_e\ (cm^{-1})$
TiF	24 527	607	671
TiCℓ	23 844	380	438
TiBr	23 375	292	350
TiI	22 221		

TABLEAU VIII

Constantes des états impliqués dans les transitions
$^4\Pi \ - \ X\ ^4\Sigma$ des monohalogénures de titane.

Si nous envisageons la formation de la molécule TiX selon la méthode des orbitales moléculaires, nous sommes conduits à placer les électrons externes sur les orbitales moléculaires construites à partir des orbitales atomiques 4 s et 3 d du titane d'une part et n p de l'halogène d'autre part. Nous obtenons ainsi 3 orbitales σ , 2 orbitales π et 1 orbitale δ (Fig. 18) .

Les configurations électroniques de quelques molécules voisines, ayant entre 7 et 9 électrons de valence ont été déterminées récemment par le calcul; elles sont indiquées dans le tableau IX (27 - 31) . Six des électrons remplissent les orbitales liantes les plus profondes σ et π ; les autres se répartissent sur les orbitales non liantes σ et δ . Ces deux dernières ont des énergies très voisines pour ScO , mais pour TiO et surtout pour VO l'orbitale δ possède une énergie plus faible que l'orbitale σ . Il doit en être de même pour TiF , molécule isoélectronique de VO , et plus généralement pour les monohalogénures TiX .

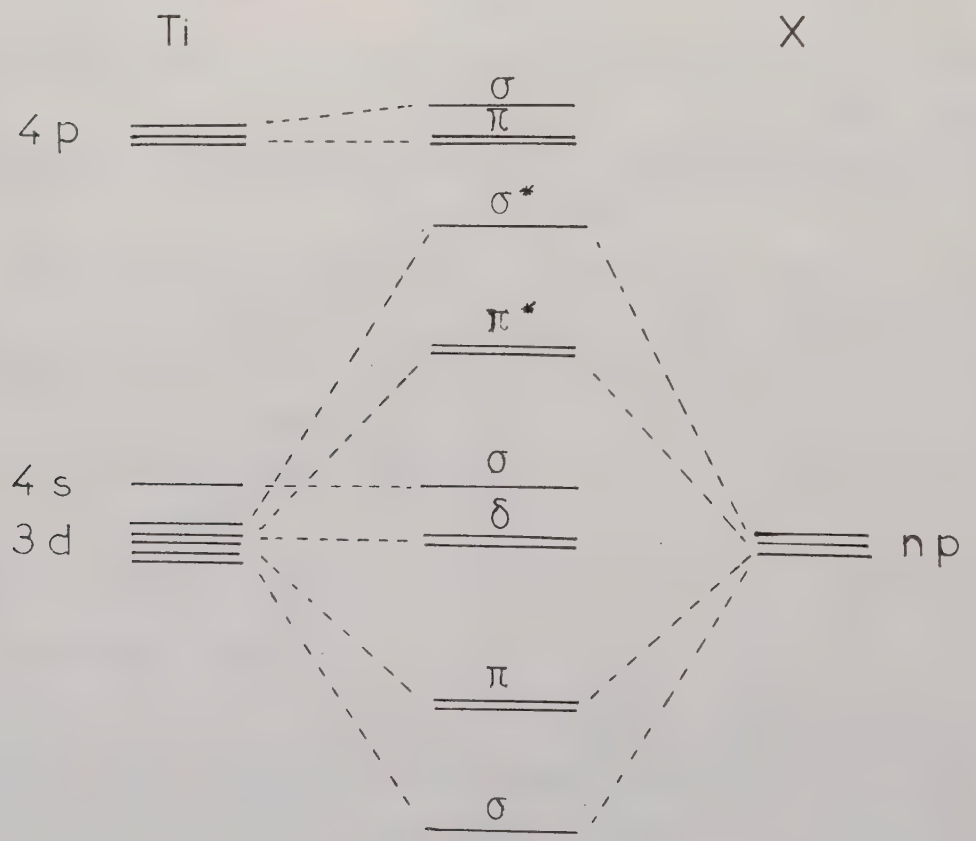


Fig. 18

Schéma des orbitales moléculaires des molécules TiX

Molécule	Configuration électronique	Etat
Sc F (31)	$\sigma^2 \quad \pi^4 \quad \sigma^2$	$X\ ^1\Sigma$
Sc O (29)	$\sigma^2 \quad \pi^4 \quad \sigma$	$X\ ^2\Sigma$
Ti O (28)	$\sigma^2 \quad \pi^4 \quad \delta\,\sigma$	$X\ ^3\Delta$
V O (30)	$\sigma^2 \quad \pi^4 \quad \delta^2\,\sigma$	$X\ ^4\Sigma$

TABLEAU IX

Configurations électroniques de quelques molécules contenant un élément de transition, d'après les résultats de calculs théoriques.

Ces molécules ayant 9 électrons, trois d'entre eux se répartiront sur les 2 orbitales non liantes δ et σ : les trois configurations électroniques suivantes correspondent aux états de basse énergie :

$$\sigma^2 \quad \pi^4 \quad \delta^3 \quad {}^2\Delta$$

$$\sigma^2 \quad \pi^4 \quad \delta^2\,\sigma \quad {}^{2,4}\Sigma\ ,\ {}^{2,4}\Gamma$$

$$\sigma^2 \quad \pi^4 \quad \delta\,\sigma^2 \quad {}^2\Delta$$

Celle de l'état fondamental ne peut-être que $\delta^2\,\sigma$, puisque les analyses vibrationnelles nous ont montré qu'il était du type ${}^4\Sigma^-$.

Le tableau X contient les configurations électroniques des premiers états excités. Celle de l'état A ${}^4\Pi$, identifié pour tous les monohalogénures étudiés est $\delta^2\,\pi^*$ ou $\delta\,\sigma\,\pi^*$ et celle de l'état B ${}^4\Pi$ connu seulement pour le monofluorure est sans doute $\delta\,\sigma\,\pi$.

Configurations électroniques	Etats moléculaires
$\delta^2\ \sigma$	$X\ {}^4\Sigma\ ,\ {}^2\Sigma\ ,\ {}^{2,4}\Gamma$
$\delta\ \ \sigma^2$	${}^2\Delta$.
δ^3	${}^2\Delta$
$\delta\ \ \sigma\ \ \pi^*$	${}^{2,4}\Pi\ ,\ {}^{2,4}\Phi\ ,\ {}^{2,4}H$
$\delta^2\ \ \pi^*$	${}^{2,4}\Pi$
$\delta\ \ \sigma\ \ \sigma^*$	${}^{2,4}\Delta$
$\delta^2\ \ \sigma^*$	${}^{2,4}\Sigma\ ,\ {}^{2,4}\Gamma$
$\delta\ \ \sigma\ \ \pi$	${}^{2,4}\Pi\ ,\ {}^{2,4}\Phi\ ,\ {}^{2,4}H$
$\delta^2\ \ \pi$	${}^{2,4}\Pi$

TABLEAU X

Configurations électroniques possibles des premiers états excités des monohalogénures de titane Ti X .

CHAPITRE III

ETUDE EN ABSORPTION DES SYSTEMES $C\ ^2\Sigma^+ - X\ ^2\Pi$ DES MONOHALOGENURES DE GERMANIUM

I - INTRODUCTION .

Les spectres des monohalogénures des éléments du groupe IV B , à l'exception de ceux du carbone, présentent de nombreuses similitudes (5) . Nous y retrouvons, pour la plupart d'entre eux, un système dans le visible (A − X) et un autre dans l'ultraviolet (C − X) . Un troisième système (B − X) , situé entre les deux précédents est observé moins souvent. Enfin, certains de ces composés, en particulier les fluorures, possèdent de nombreux autres systèmes dans l'ultraviolet lointain (32) .

Dans ce chapitre nous nous intéressons aux spectres d'absorption de GeF , GeCℓ , GeBr non encore étudiés; l'étude des systèmes en absorption devrait favoriser l'observation des bandes faisant intervenir des niveaux vibrationnels élevés des états supérieurs. Nous découvrons et analysons un système de bandes du nouveau radical GeI . Dans nos conditions expérimentales nous ne photographions que le système C − X situé dans l'ultraviolet .

II - MONOCHLORURE DE GERMANIUM .

1) *Introduction .*

Le spectre de la lumière émise dans une décharge électrique à travers les vapeurs du tétrachlorure de germanium a été photographié par JEVONS , BASHFORD et BRISCOE en 1937 (1) . Il contient un système de bandes dégradées vers le violet entre 2850 et 3200 Å, analysé comme la transition $C\ ^2\Sigma - X\ ^2\Pi$ de GeCℓ , et un fond continu entre 2510 et 2660 Å . L'étude de ce système vient d'être refaite par FILIPOVA et KUZYAKOV à grande dispersion (1 Å/ mm) (23) . BARROW et LAGERQVIST (1949) mettent en évidence un second système ultraviolet, entre 3350 et 3715 Å , par action de l'azote activé sur $GeC\ell_4$; ils l'attribuent à la transition $B\ ^2\Delta - X\ ^2\Pi$. Plus récemment, DESCHAMPS, ROBERT et PANNETIER (1968) montrent qu'un troisième système, $A\ ^2\Sigma^+ - X\ ^2\Pi$, peut être obtenu dans le visible entre 3800 et 5200 Å , lors d'une décharge type Shüler à travers les vapeurs de $GeC\ell_4$ (35) .

Le spectre d'absorption n'ayant pas encore été étudié, nous le recherchons par la méthode de photolyse par éclair .

2) *Obtention du spectre .*

Les radicaux GeCℓ sont produits par photolyse de 0,2 torr de tétrachlorure de germanium

dilué 60 fois par de l'hélium, à l'aide d'un éclair lumineux dissipant une énergie de 1 400 joules. Les meilleurs spectres sont pris 20 µs après le début de l'éclair photolytique, à l'aide d'un spectrographe à prisme de quartz ayant une dispersion inverse de 4,8 Å/mm à 3000 Å. Un seul éclair suffit pour enregistrer le spectre sur plaque « Kodak 103 O » . Mais avec les plaques peu rapides à grain fin « Kodak IN » , sur lesquelles sont effectuées les mesures, il faut répéter l'expérience plusieurs fois pour obtenir un fond continu correct.

3) *Description du spectre .*

Il comprend (Fig. 19) :

- des raies d'absorption du germanium, intenses quand l'état initial est l'état fondamental ^3P , et beaucoup plus faibles quand l'état inital est l'état excité ^1D .
- un continuum situé entre 2950 et 3300 Å, ayant son maximum vers 3100 Å.
- le sous-système $C\ ^2\Sigma^+ - X\ ^2\Pi_{1/2}$ du monochlorure de germanium ; seules quelques bandes de l'autre composant sont observées. Les autres systèmes n'apparaissent pas dans les conditions de nos expériences .

L'intensité des bandes croît jusqu'à 10 µs , reste constante jusqu'à 30 µs , et commence ensuite à décroître, pour devenir très faible au-delà de 100 µs . Le continuum apparaît en même temps que les bandes ; son intensité, qui augmente jusqu'à 60 µs reste ensuite pra-

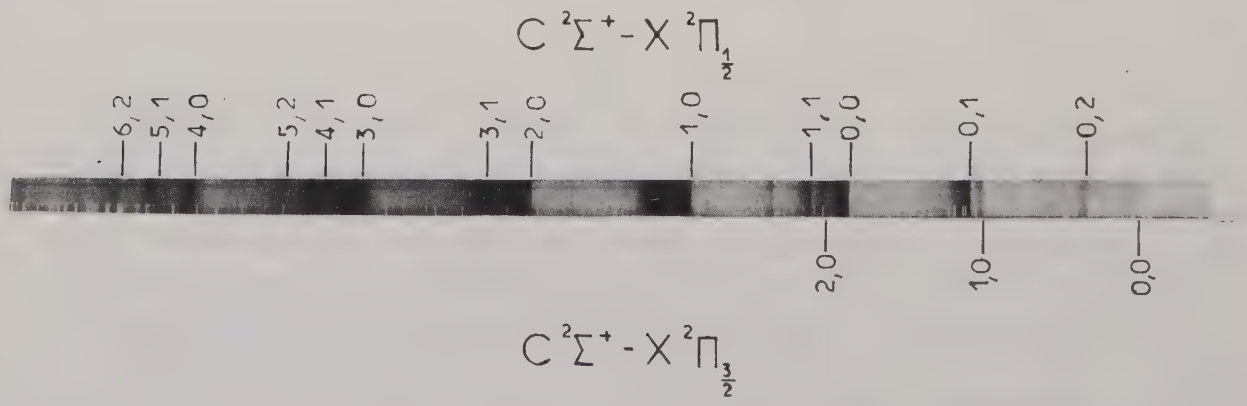


Fig. 19

Le système C – X de GeCℓ en absorption .

tiquement constante de 60 à 300 μs, puis commence à décroître lentement; elle s'annule au bout de 0,1 s. Il évolue donc indépendamment du système de bandes, et n'est pas dû à $GeC\ell$; comme il ne correspond pas à un maximum d'absorption du chlore, il faut l'attribuer à un composé de formule $Ge_x C\ell_y$, sans doute $GeC\ell_2$. En effet, HAQ signale un fond continu du dichlorure de germanium dans cette région (36,37) ; HASTIE, HAUGE et MARGRAVE viennent d'étudier un système de bandes de $GeC\ell_2$ entre 3140 et 3300 Å, superposé à un continuum ayant son maximum à 3097 Å, qui serait dû à la dissociation de de $GeC\ell_2$ en $GeC\ell + C\ell$ (38).

4) *Analyse vibrationnelle .*

Le tableau XI contient les longueurs d'onde, les nombres d'onde et les intensités relatives des têtes de bandes observées en absorption. Nous y avons porté également les mesures de FILIPOVA et KUZYAKOV , effectuées en émission à grande dispersion (33) . La nature des têtes est celle indiquée par ces auteurs ; ils observent les têtes P_1 et Q_1 dans le sous-système $C - X\ ^2\Pi_{1/2}$ et les têtes $^0P_{12}$ et P_2 dans l'autre sous-système. Sur notre spectre, nous ne voyons généralement qu'une tête. C'est surtout le cas du côté des grandes longueurs d'onde, dans la région où notre spectrographe est le moins dispersif. Comme les bandes sont dégradées vers le violet, nous mesurons alors les têtes P_1 , pour autant qu'elles soient suffisamment intenses . Vers le violet la dispersion augmente (5,4 Å/mm à 3100 Å et 3,8 Å/mm à 2800 Å) et les deux têtes sont séparées; pour les bandes faibles, nous ne repérons le plus souvent que la tête Q , qui est la plus intense des deux. Les têtes qui correspondent aux molécules isotopiques $^{74}Ge\ ^{35}C\ell$ et $^{74}Ge\ ^{37}C\ell$ sont nettement distinctes; celles de $^{72}Ge\ ^{35}C\ell$ et $^{70}Ge\ ^{35}C\ell$ sont plus difficiles à repérer, car elles se trouvent dans la bande intense de $^{74}Ge\ ^{35}C\ell$.

Nous observons une quinzaine de bandes supplémentaires, correspondant surtout aux progressions $v'' = 0$ et $v'' = 1$. Nous les portons dans le schéma de Deslandres du tableau XII, en conservant les mesures plus précises de FILIPOVA et KUZYAKOV pour les niveaux $v' \leq 2$. Au-dessous du nombre d'onde, nous inscrivons la différence entre le nombre d'onde mesuré, et celui calculé à partir de la formule quadratique :

$$\nu'(cm^{-1}) = 33988{,}2 + [528{,}7\ (v'+1/2) - 1{,}42\ (v'+1/2)^2] - [405{,}1\ (v''+1/2) - 1{,}30(v''+1/2)^2]$$

Nos mesures permettent de déterminer avec plus de précision les constantes de l'état supérieur :

$$\omega'_e = 528{,}7\ cm^{-1} \quad , \qquad x'_e\ \omega'_e = 1{,}42\ cm^{-1}.$$

L'analyse vibrationnelle est confirmée par l'étude des déplacements isotopiques dus au chlore (Tableau XIII) .

TABLEAU XI

v', v''	λ(Å)	ν (cm^{-1}) , I	ν (FILIPOVA)
0,4 P_1			32 453,9
0,4 Q_1			32 455,9
1,5 P_1			32 555,1
1,5 Q_1			32 587,9
0,3 P_1	3 043,8	32 844,1	32 846,8
0,3 Q_1	3 043,4	32 848,5 (1)	32 849,7
1,4 P_1			32 978,1
1,4 Q_1	3 031,2	32 981	32 980,8
0,2 P_1	3 007,1	33 243,9 (3)	33 244,9
0,2 Q_1			33 247,2
1,3 P_1	2 995,4	33 374,8 (0)	33 373,1
1,3 Q_1			33 375,8
0,1 P_1	2 971,4	33 644,3 (5)	33 644,8
0,1 Q_1			33 648,0
1,2 Q_1			33 775,4
2,3 P_1	2 949	33 900 (0)	33 899,4
2,3 Q_1			33 901,0
0,0 P_1	2 936,3	34 046,5 (10)	34 047,3
0,0 Q_1			34 050,4
1,1 P_1	2 925,6	34 171,0 (5)	34 170,2
1,1 Q_1			34 173,2
2,2 P_1	2 914,6	34 294,1 (2)	34 293,8
2,2 Q_1			34 297,0
1,0 P_1	2 891,6	34 572,8 (10)	34 572,7
1,0 Q_1			34 575,9
3,2 Q_1	2 871,1	34 819,6 (1)	
4,2 Q_1	2 861,2	34 940,1 (1)	
2,0 P_1	2 848,6	35 094,6 (9)	35 095,9
2,0 Q_1	2 843,3	35 098,3	35 099,7
3,1 P_1	2 839,0	35 213,3	
3,1 Q_1	2 838,7	35 217,0 (2)	
3,0 P_1	2 806,9	35 616,0	

v' , v''	λ (Å)	ν (cm^{-1}) , I	ν (FILIPOVA)
3,0 Q_1	2866,6	35619,8 (7)	35620,4
4,1 P_1	2797,9	35730,6	
4,1 Q_1	2797,5	35735,7 (4)	
5,2 Q_1	2787,9	35858,7 (1)	
4,0 P_1	2766,8	36132,2	
4,0 Q_1	2766,4	36137,4 (4)	35144,4
5,1 P_1	2758,3	36243,5	
5,1 Q_1	2757,9	36248,8 (2)	
6,2 Q_1	2749,5	36359,5 (1)	
7,3 Q_1	2741,2	36469,6 (0)	
5,0 Q_1	2727,7	36650,1 (1)	
6,1 Q_1	2719,6	36759,2 (0)	
7,2 Q_1	2711,6	36867,7 (0)	
6,0 P_1	2690,5	37156,7	
6,0 Q_1	2690,1	37162,3 (0)	

TABLEAU XI a

Bandes de $^{74}Ge\,^{35}C\ell$ ($C\,^2\Sigma^+ - X\,^2\Pi_{1/2}$)

v', v''	λ (Å)	ν (cm^{-1}), I	ν (FILIPOVA)
1,7 $^0P_{12}$			30 823,1
1,7 P_2			30 825,6
0,5 $^0P_{12}$			31 078,4
0,5 P_2			31 081,3
1,6 $^0P_{12}$			31 213,4
1,6 P_2			31 216,5
2,7 $^0P_{12}$			31 347,8
2,7 P_2			31 350,4
0,4 $^0P_{12}$			31 471,6
0,4 P_2			31 474,2
1,5 $^0P_{12}$			31 604,7
1,5 P_2			31 607,5
2,6 $^0P_{12}$			31 735,0
2,6 P_2			31 738,0
0,3 $^0P_{12}$			31 869,1
0,3 P_2			31 871,8
0,2 $^0P_{12}$			32 269,3
0,2 P_2	3097,6	32 273,7 (0)	32 272,1
1,3 $^0P_{12}$			32 396,8
1,3 P_2			32 399,5
0,1 $^0P_{12}$			32 670,9
0,1 P_2	3059,6	32 674,5 (1)	32 674,1
0,0 $^0P_{12}$	3022,6	33 074,0	33 075,1
0,0 P_2	3022,2	33 078,8 (3)	33 078,3
1,1 $^0P_{12}$			33 200,2
1,1 P_2	3011,5	33 196,4 (0)	33 196,9
2,2 $^0P_{12}$			33 322,6
2,2 P_2			33 324,8
1,0 $^0P_{12}$			33 600,6
1,0 P_2			33 603,7
3,2 P_2	2975,1	33 602,5	
2,0 P_2	2929,4	34 126,7 (2)	34 127,5

TABLEAU XI b

Bandes de $^{74}Ge\,^{35}Cl$ ($C\,^2\Sigma^+ - X\,^2\Pi_{3/2}$)

v' ,v''	0		1		2		3		4		5		6		7
0	34 050,4 (+0,4) 402,4	525,5	34 579,9 (+0,1) 402,7	522,4	35 098,3 (-0,5)	521,5	35 619,8 (+0,8) 402,8	517,6	36 137,4 (+1) 401,7	512,7	36 650,1 (-0,8) 401,3	512,2	37 162,3 (-0,2) 403,1		
1	33 648,0 (+0,5) 400,8	525,2	34 173,2 (-0,1) 397,8				35 217,0 (+0,5) 397,4	518,7	35 735,7 (+1,9)	513,3	36 248,8 (+0,4)	510,4	36 759,2 (-0,8) 399,7		
2	33 247,2 (-0,4) 397,5	528,2	33 775,4 (+ 2) 399,6	521,6	34 297,0 (+0,5) 396	522,6	34 819,6 (+ 3)						36 359,5 (-0,9)	510,1	36 867,7 (-1,2) 398,1
3	32 849,7 (-0,6) 393,8	526,1	33 375,8 (- 0,3) 395,0	525,6	33 901,0 (+1,8)				34 940,1 (+ 3,4)						36 469,6 (- 2)
4	32 455,9 (-0,3)	524,9	32 980,8 (-0,6) 392,9												
5			32 587,9 (-1,4)												

TABLEAU XII

Schéma de Deslandres du sous-système $C\ ^2\Sigma^+ - X\ ^2\Pi_{1/2}$ de $^{74}Ge\ ^{35}Cl$

v' , v''	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
$\Delta \nu$ Obs.	9,6	18,4	30,4	40,5	47,0
$\Delta \nu$ cal.	9,7	19,3	28,9	38,4	47,9

TABLEAU XIII

Déplacements isotopiques ($\nu_{^{74}Ge\,^{35}Cl} - \nu_{^{74}Ge\,^{37}Cl}$)

III - MONOBROMURE DE GERMANIUM .

1) *Introduction* .

Le spectre du monobromure de germanium est tout à fait analogue à celui du monochlorure; il contient deux systèmes de bandes, étudiés en émission. Le premier, $C\,^2\Sigma^+ - X\,^2\Pi$, est découvert entre 2950 et 3260 Å par JEVONS, BASHFORD et BRISCOE (1937) , dans une décharge dynamique à travers les vapeurs du tétrabromure de germanium (1) . Le second est analysé par ANDREWS et BARROW (1950) après une décharge haute fréquence à travers un courant de $GeBr_4$ gazeux ; il est situé entre 3640 et 4150 Å et correspond à la transition $B\,^2\Delta - X\,^2\Pi$ (39) .

Nous étudions ici le système C - X en absorption .

2) *Description du spectre* .

Il est obtenu de la même façon que celui de $GeCl$, lorsque nous remplaçons le tétrachlorure par le tétrabromure. Nous constatons que $GeBr_4$ absorbe la lumière de longueur d'onde inférieure à 3050 Å et sa photolyse est encore plus facile que celle de $GeCl_4$.

Il comprend (Fig. 20) .

- des raies du germanium
- un continuum ayant son maximum à 2900 Å et s'étendant jusqu'à 3050 Å vers les grandes longueurs d'onde .
- le système C - X de GeBr , le composant $C\,^2\Sigma^+ - X\,^2\Pi_{1/2}$ étant bien plus intense que l'autre .

L'intensité du système de bandes croît jusqu'à 60 µs pour diminuer ensuite lentement, puisque nous pouvons l'observer jusqu'à 3 ms après le début de l'éclair photolytique. Celle

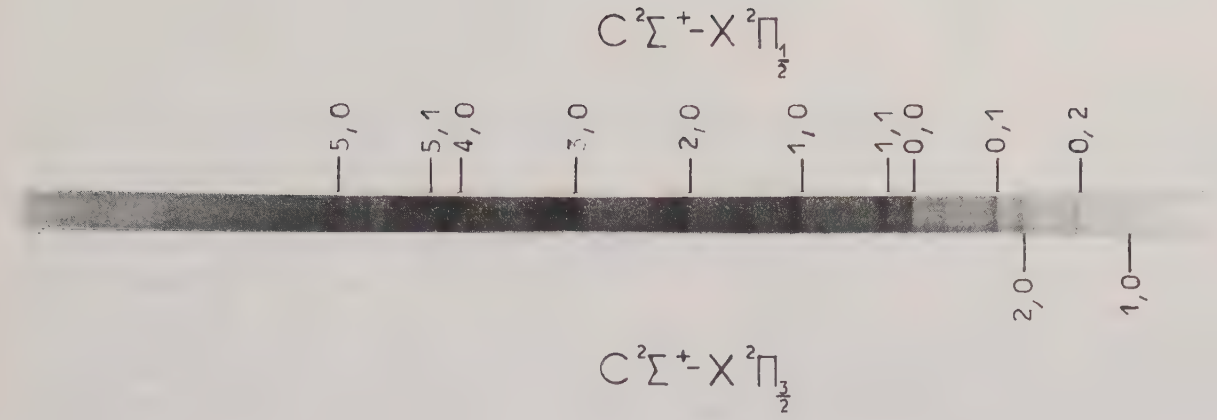


Fig. 20

Le système C – X de GeBr en absorption

du continuum, qui pourrait être dû à $GeBr_2$ par analogie avec $GeC\ell_2$, augmente jusqu'à 100 µs pour diminuer ensuite très lentement .

3) *Analyse vibrationnelle .*

Les longueurs d'onde, les nombres d'onde et les intensités relatives des têtes de bandes observées sont contenus dans le tableau XIV . Nous y indiquons également les valeurs obtenues par JEVONS et ses collaborateurs en émission. Nous observons une quinzaine de bandes nouvelles qui prolongent le tableau vers des niveaux de vibration plus élevés de l'état supérieur . Il ne nous est pas possible d'affiner les constantes vibrationnelles calculées par JEVONS, car nos têtes manquent souvent de netteté, ce qui rend les pointés au comparateur imprécis. Ceci s'explique par le fait que nous ne résolvons ni les têtes P et Q , ni , dans la plupart des cas, celles des nombreuses molécules isotopiques. Le début de la bande d'absorption représente la tête de $^{74}Ge\ ^{81}Br$ pour $v' \geqslant v''$ et celle de $^{70}Ge\ ^{79}Br$ pour $v' < v''$.

IV – MONOFLUORURE DE GERMANIUM .

1) *Introduction .*

Le spectre du monofluorure de germanium est photographié par ANDREWS et BARROW en 1949 dans une décharge électrique ; ils analysent deux systèmes de bandes, l'un $A\ ^2\Sigma^+ - X\ ^2\Pi$ dans le visible, l'autre $C\ ^2\Sigma^+ - X\ ^2\Pi$ dans l'ultraviolet (40) . En 1958 BARROW observe six autres systèmes, en utilisant une lampe à cathode creuse comme source lumineuse (32) . Deux d'entre eux viennent d'être réétudiés en 1969 par UZIKOV et KUZYAKOV (41) .

	$C\,^2\Sigma^+ - X\,^2\Pi_{1/2}$			$C\,^2\Sigma^+ - X\,^2\Pi_{3/2}$		
	λ (Å)	ν (cm^{-1}), I	(JEVONS)	λ (Å)	ν (cm^{-1}), I	ν (JEVONS)
1,7						30 669,0 (1)
0,5						30 848,2 (2)
1,6						30 946,3 (2)
0,4			32 285,8 (4)			31 136,6 (3)
1,5						31 234,5 (3)
0,3	3 068,7	32 577,6 (2)	32 576,3 (8)			31 427,2 (5)
1,4						31 520,2 (3)
0,2	3 041,4	32 870,0 (6)	32 870,7 (10)	3 151,6	31 720,7 (1)	31 720,3
0,1	3 014,7	33 161,1 (8)	33 161,4 (10)	3 122,6	32 015,3 (2)	32 013,2 (7)
1,2	3 006,3	33 253,8 (1)	33 253,2 (8)			32 102,1 (5)
2,3	2 998,1	33 344,7 (1)				
0,0	2 988,0	33 457,4 (10)	33457,6 (8)	3 094,4	32 307,1 (2)	32 307,8 (5)
1,1	2 980,2	33 541,6 (6)	33 544,8 (10)	3 085,9	32 396,1 (4)	32 394,8 (7)
2,2	2 972,4	33 633,0 (0)				
1,0	2 954,3	33 839,1 (10)	33 839,8 (12)	3 058,2	32 689,5 (5)	32 686,5 (6)
2,1	2 946,6	33 927,5 (1)	33 925,7 (5)	3 049,5	32 782,7 (0)	
3,2	2 939,6	34 008,3 (3)				
2,0	2 921,7	34 216,6 (10)		3 023.5	33 064,6 (8)	
4,2	2 907,1	34 389,6 (1)				
3,0	2 889,9	34 593,1 (5)				
4,0	2 858,7	34 970,6 (4)				
5,1	2 852,0	35 052,8 (1)				
5,0	2 828,4	35 350,3 (2)				
6,1	2 822	35 425 (1)				
6,0	2 799	35 717 (1)				
7,1	2 791	35 819 (0)				

TABLEAU XIV

Bandes de GeBr

Le spectre d'absorption n'est pas encore étudié et nous le recherchons, comme ceux de GeCℓ et GeBr, par photolyse-éclair du tétrahalogénure.

2) *Description du spectre .*

Il est obtenu dans les conditions expérimentales suivantes :

- pression de GeF_4 : 0,2 torr
- pression de l'hélium : 10 torrs
- énergie de l'éclair photolytique : 1 800 joules
- retard entre les deux éclairs : 20 µs .

Il contient des raies du germanium et le système $C\ ^2\Sigma^+ - X\ ^2\Pi$ de GeF. Seules les bandes 0,0 ; 1,0 et 2,0 du sous-système $C\ ^2\Sigma^+ - X\ ^2\Pi_{1/2}$ sont intenses; dans l'autre sous-système nous ne discernons qu'à peine la seule bande (0,0) (Fig. 21).

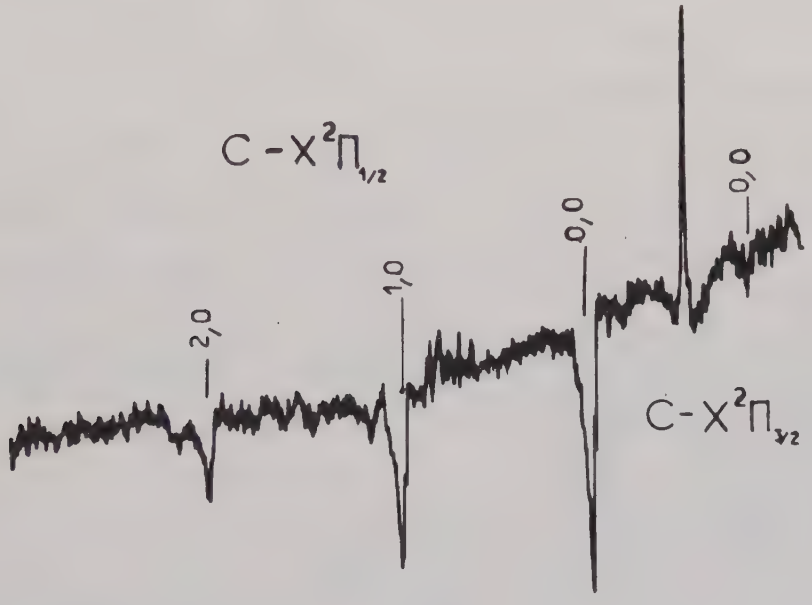


Fig. 21

Enregistrement microdensitométrique des bandes d'absorption du système C - X de GeF.

L'intensité des bandes est maximum 30 µs après le début de l'éclair photolytique et devient nulle au bout de 200 µs environ .

V - MONOIODURE DE GERMANIUM .

1) *Introduction .*

Le spectre du monoiodure de germanium était totalement inconnu, aussi bien en absorption qu'en émission lorsque nous avons commencé son étude. Nous l'avons recherché tout d'abord en absorption, par la technique déjà employée pour l'étude des systèmes C — X de GeF , GeCℓ et GeBr , et nous obtenons un système analogue. Le spectre d'émission par contre ne contient pas ce système , mais des bandes situées dans le visible, que nous décrirons dans le chapitre suivant .

2) *Obtention du spectre .*

Dans une première étude, nous photolysons un composé iodé du germanium ayant une tension de vapeur non négligeable à la température ordinaire, avec de la lumière de longueur d'onde supérieure à 1600 Å . Nous dissocions 0,1 torr de $(C_2 H_5)_3$ GeI dilué 100 fois avec de l'hélium, par un éclair dissipant une énergie de 1 800 joules. Le spectre est photographié sur plaque « Kodak I N » à l'aide d'un spectrographe à prisme de quartz ayant une dispersion inverse de 15 Å/mm vers 3 000 Å. Mais la concentration des radicaux GeI produits lors de la photolyse reste trop faible pour prendre le spectre à grande dispersion .

Nous pensions pouvoir augmenter cette concentration en GeI en opérant à partir de GeI_4 , puisque la photolyse des autres tétrahalogénures nous a donné des résultats satisfaisants, et que GeI_4 peut absorber des photons de basse énergie qui ne pourraient pas dissocier GeF_4 , $CeCℓ_4$ ou $GeBr_4$. Il est alors nécessaire de chauffer le tétraiodure car GeI_4 n'a qu'une très faible tension de vapeur à 20°C (42) . Nous modifions donc notre appareillage, en plaçant le tube photolytique et la chambre d'absorption dans un four, ainsi que nous l'avons vu dans le premier chapitre . Le tétraiodure de germanium solide est placé dans le tube à réaction; sa tension de vapeur est réglée par la température du four. Les meilleurs spectres sont photographiés dans les conditions suivantes :

- température du four : 100 °C
- pression d'hélium : 10 torrs
- retard entre les deux éclairs : 20 µs
- énergie de l'éclair photolytique : 1 800 joules .

Nous prenons le cliché sur plaque « Kodak I N » avec le spectrographe à prisme de quartz ayant une dispersion inverse de 4,8 Å/mm à 3 000 Å .

3) *Description du spectre .*

Il comprend (Fig. 22 , 23) :

- les mêmes raies du germanium que celles observées lors de la photolyse de $GeCℓ_4$
- un système de bandes dégradées vers le violet, entre 2 860 et 3 230 Å . Leur intensité est maximum 25 µs après le début de l'éclair photolytique; elles disparaissent au bout de 200 µs .

La recherche du continuum analogue à celui qui accompagne les bandes de $GeC\ell$ ou GeBr est plus délicate, car le spectre d'absorption des vapeurs de tétraiodure à 100 °C présente déjà deux fonds continus d'absorption :

- l'un entre 3100 et 3900 Å , avec un maximum à 3480 Å
- l'autre entre 2630 et 2900 Å , avec son maximum à 2750 Å .

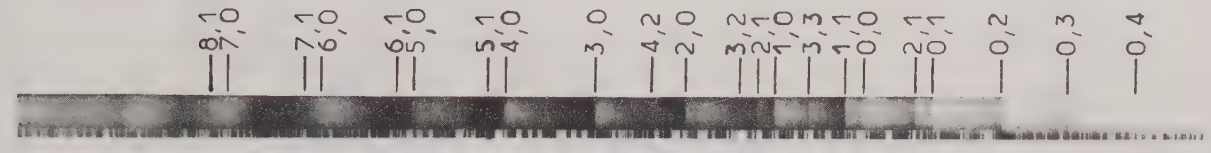


Fig. 22

Le sous-système $C\ ^2\Sigma^+ - X\ ^2\Pi_{1/2}$ de GeI en absorption

Ces continuums persistent après la photolyse et leur intensité croît en fonction du nombre d'éclairs photolytiques nécessaires pour les expériences. Il semble donc qu'ils soient dus à un produit de la photodissociation de GeI_4 , plutôt qu'au tétraiodure lui-même. Si nous les attribuons à GeI_2 , le diodure ne provient pas de la décomposition thermique de GeI_4 , car la dissociation ne commence qu'à 380°C (43). La tension de vapeur de GeI_2 . , de l'ordre du torr à 250°C , pourrait ne pas être négligeable à 100°C (42); le diodure serait contenu dans le tétraiodure sous forme d'impureté .

4) *Analyse vibrationnelle* .

La photolyse par éclair de GeF_4 , $GeC\ell_4$ et $GeBr_4$ nous a permis de photographier les systèmes $C\ ^2\Sigma^+ - X\ ^2\Pi$ de GeF , GeCl et GeBr ; nous tentons donc d'attribuer les bandes observées après la photodissociation de GeI_4 à la transition analogue de GeI .

La répartition isotopique naturelle du monoiodure de germanium est la même que celle du germanium, puisque l'iode ne possède pas d'isotope. Nous avons un mélange des cinq molécules ^{74}GeI (36,6 %), ^{72}GeI (27,4 %), ^{70}GeI (20,4 %), ^{76}GeI (7,8 %), et ^{73}GeI (7,8 %). Les longueurs d'onde, les nombres d'onde et les intensités relatives des têtes

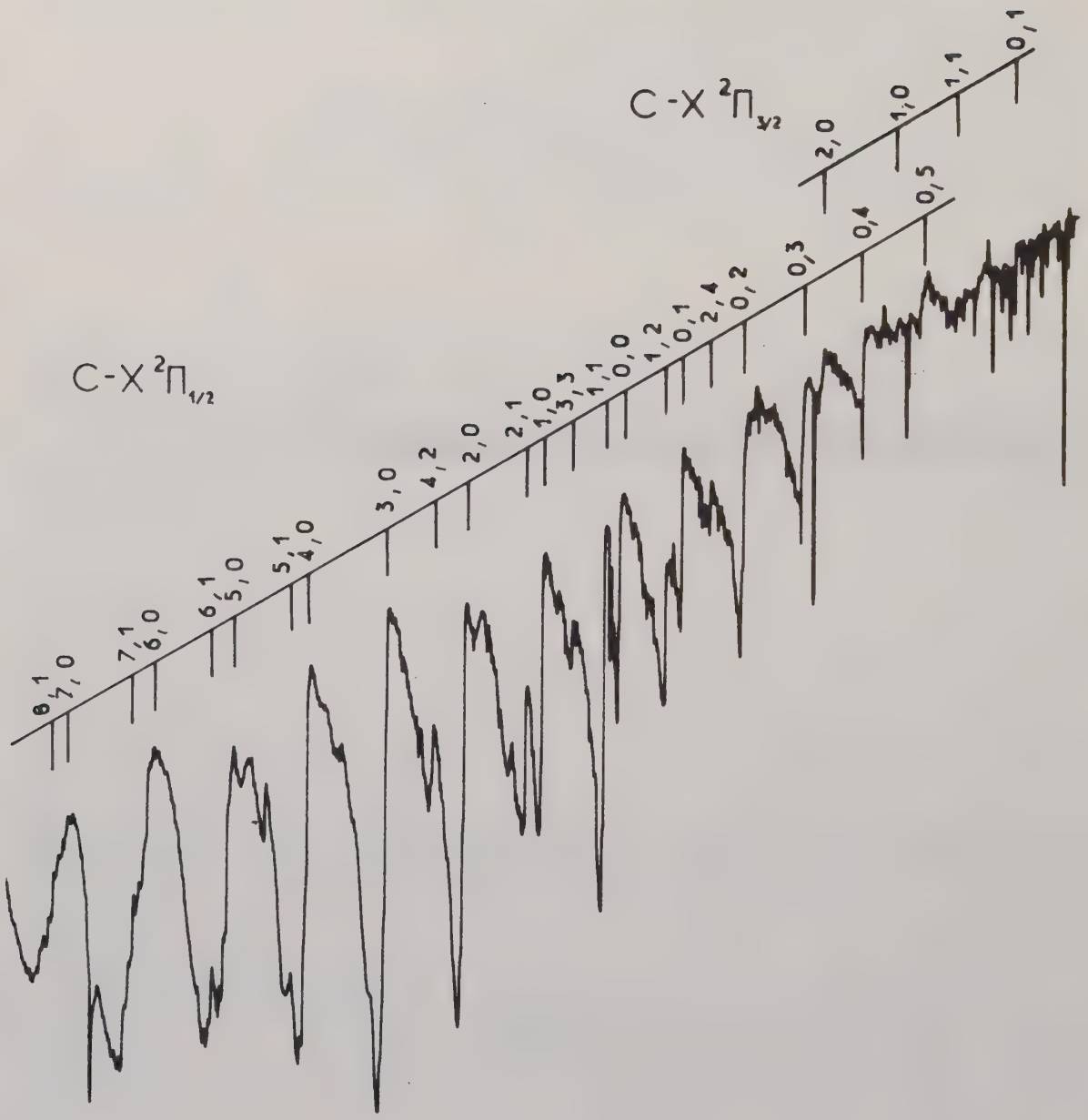


Fig. 23

Enregistrement microdensitométrique des bandes d'absorpion du système C – X de GeI

de bandes de la molécule la plus abondante ^{74}GeI , sont consignés dans le tableau XV . Les nombres d'onde des bandes les plus intenses se classent en un seul chéma de Deslandres (Tableau XVI).

$C\ ^2\Sigma^+ - X\ ^2\Pi_{1/2}$			$C\ ^2\Sigma^+ - X\ ^2\Pi_{3/2}$	
v', v''	λ (Å)	ν (cm^{-1}), I	λ (Å)	ν (cm^{-1}), I
0,5	3173,4	31483,0 (1)		
0,4	3152,3	31713,7 (2)		
0,3	3128,53	31954,6 (3)		
0,2	3105,27	32195,0 (4)		
2,4	3093,1	32320,6 (1)		
0,1	3082,02	32436,8 (4)	3222,1	31026,7 (0)
1,2	3076,05	32499,8 (3)	3215,9	31086,7 (0)
0,0	3059,08	32680,1 (2)		
1,1	3053,35	32741,4 (6)	3191,1	31328,1 (1)
3,3	3041,82	32865,5 (1)		
4,4	3036,27	32925,6 (0)		
1,0	3030,73	32985,7 (6)	3166,2	31574,5 (1)
2,1	3025,41	33043,8 (3)	3160,5	31631,4 (1)
3,2	3019,68	33106,4 (1)		
2,0	3003,23	33287,8 (8)	3136,5	31873,4 (1)
4,2	2992,80	33403,8 (2)		
3,0	2976,26	33589,4 (10)		
4,1	2971,28	33645,7 (1)		
4,0	2949,88	33889,4 (8)		
5,1	2945,05	33945,4 (1)		
5,0	2924,00	34189,7 (5)		
6,1	2919,36	34244,1 (2)		
7,2	2914,68	34299,0 (1)		
6,0	2898,78	34487,2 (3)		
7,1	2894,36	34539,8 (2)		
7,0	2874,04	34784,0 (1)		
8,1	2869,84	34834,9 (1)		

TABLEAU XV

Bandes de ^{74}GeI

Schéma de Deslandres du système $C\ ^2\Sigma^+ - X\ ^2\Pi_{1/2}$, relatif à ^{74}GeI.

v'' \ v'	0		1		2		3		4		5		6		7		8
0	32 680,1 −0,2 243,3	305,6	32 985,7 0,9 244,3	302,1	33 287,8 −0,2 244,0	301,6	33 589,4 −0,5	300,4	33 889,4 −1,1 244,1	299,9	34 189,7 0 244,3	297,5	34 487,2 −0,3 243,1	296,8	34 784,0 0 244,2		
1	32 436,8 0,3 241,8	304,6	32 741,4 0,4 241,6	302,4	33 043,8 −0,2				33 645,7 −1 241,9	299,7	33 945,4 −0,5	298,7	34 244,1 0,4	295,7	34 539,8 −0,4 240,8	295,1	34 834,9 −0,5
2	32 195,0 0,4 240,4	304,8	32 499,8 0,7				33 106,4 2,2 240,9	297,4	33 403,8 −1						34 299,0 0,6		
3	31 954,6 0						32 865,5 1,3										
4					32 320,6 −3,8				32 925,6 −1,1								

En dessous du nombre d'onde, en cm^{-1}, nous avons porté la différence entre cette valeur expérimentale et celle calculée à partir des constantes.

TABLEAU XVI

Nous y portons également la différence entre la valeur mesurée et celle calculée à partir de la formule quadratique :

$$\nu(cm^{-1}) = 32650 + [305{,}9\,(v' + 1/2) - 0{,}67\,(v' + 1/2)^2] - [245{,}7\,(v'' + 1/2) - 0{,}95\,(v'' + 1/2)^2]$$

Du côté des grandes longueurs d'onde, quelques bandes de faible intensité ne s'intègrent pas de façon satisfaisante dans le tableau précédent. Nous les classons en un second schéma de Deslandres (Tableau XVII) .

v'' \ v' →	0	1	2
0		31 574,5 (1411,1) 246,4	298,9 31 873,4 (1414,4) 242,0
1	31 026,7 301,4 (1410,1)	31 328,1 303,3 (1413,3) 241,4	31 631,4 (1412,4)
2		31 086,7 (1413,1)	

TABLEAU XVII

Schéma de Deslandres du système $C\,^2\Sigma^+ - X\,^2\Pi_{3/2}$ relatif à ^{74}GeI. En dessous du nombre d'onde en cm^{-1} , nous avons porté la différence entre les nombres d'onde des têtes de bandes homologues des deux sous-systèmes .

Dans les régions éloignées de l'origine du système, nous résolvons bien les têtes des molécules ^{74}GeI , ^{72}GeI et ^{70}GeI (Fig. 24) .

Le tableau XVIII contient les déplacements isotopiques observés et calculés ; les très faibles écarts entre ces deux valeurs montrent que GeI est bien l'espèce absorbante et justifient notre classification .

Vérifications du classement vibrationnel du système C – X au moyen de déplacements isotopiques ($\Delta\nu = \nu_{^{74}GeI} - \nu_i$) .

v', v''	^{72}GeI $\Delta\nu$ cm^{-1}		^{70}GeI $\Delta\nu$ cm^{-1}	
	Obs.	Calc.	Obs.	Calc.
2,0	5,8	5,6	11,6	11,4
3,0	8,3	8,2	17,1	16,8
4,0	10,8	10,8	21,8	22,2
5,0	13,6	13,5	26,1	27,6
6,1	13,0	13,9	26,7	28,5
6,0	16,2	16,0	32,4	32,9
7,1	16,1	16,5		

TABLEAU XVIII

D'autres arguments confirment l'attribution de ce système à Ge I :

- les fréquences vibrationnelles des états supérieur et inférieur sont très voisines de celles de la molécule isoélectronique Sn Br (Tableau XIX) .
- pour les systèmes de bandes dégradées vers le violet, les termes électroniques et les fréquences vibrationnelles décroîssent régulièrement de Ge F à Ge Cℓ Ge Br et Ge I (Tableau XIX).

Par analogie avec Ge F, Ge Cℓ et Ge Br, le nouveau système de bandes correspond à la transition $C\ ^2\Sigma^+ - X\ ^2\Pi$ de Ge I . Comme pour ces trois monohalogénures, le sous-système ayant pour état inférieur le composant $^2\Pi_{1/2}$ de l'état fondamental est bien développé ; par contre l'autre sous-système $C\ ^2\Sigma^+ - X\ ^2\Pi_{3/2}$ est peu intense. Nous repérons cependant suffisamment de bandes pour pouvoir déterminer le dédoublement de spin de l'état fondamental. Sa valeur, 1413 cm^{-1}, s'accorde bien avec celles mesurées pour les systèmes analogues des autres monohalogénures de germanium, ainsi qu'avec celle de 1400 cm^{-1} prévue par HOWELL (Tableau XIX) (44) .

5) *Discussion .*

La première analyse vibrationnelle que nous avons publiée n'était, ainsi que nous le faisions remarquer, que la plus probable (45) . L'attribution du système de bandes à Ge I était bien établie, mais la trop faible dispersion du spectrographe utilisé ne permettait pas la mesure

Molécule	T_e (cm^{-1})	ω'_e (cm^{-1})	ω''_e (cm^{-1})	A (cm^{-1})
Ge F (40)	35 007,4	800,4	664,5	935
Ge Cℓ (1)	33 992,2	526,6	408,4	975
GeBr (1)	33 413,4	383,7	296,6	1 150
Ge I	32 650	305,9	245,7	1 413
Sn Br (71)	33 062	304,3	246,7	2 467

TABLEAU XIX

Constantes déduites des systèmes $C\ ^2\Sigma^+ - X\ ^2\Pi$

des déplacements isotopiques, qui aurait fourni une classification rigoureuse. Au contraire, la présence de plusieurs bandes isotopiques non résolues donnait aux têtes un aspect diffus , rendant les mesures imprécises .

A la même époque, OLDERSHAW et ROBINSON attribuaient eux aussi cette transition à Ge I

Fig. 24

Enregistrement microdensitométrique des bandes 5,0 et 6,1 du système C - X de GeI , montrant les différentes têtes isotopiques .

et aboutissaient à une classification différente de la nôtre (46) . La justification par la mesure des déplacements isotopiques n'apparaissait pas non plus .

Notre dernière étude permet, ainsi que nous venons de le voir , une classification inattaquable fondée sur une mesure précise de ces déplacements isotopiques. Les résultats de l'analyse sont quelque peu différents de ceux d'OLDERSHAW et ROBINSON : les bandes qu'ils numérotent (2,0) et (3,0) deviennent (0,0) et (1,0) ; et contrairement à ces auteurs, nous observons quelques bandes du second sous-système; nous déterminons ainsi le dédoublement de spin de l'état fondamental .

VI - CONCLUSION .

La photolyse par éclair des tétrahalogénures de germanium conduit au monohalogénure correspondant . Dans nos conditions expérimentales, le spectre de chacun de ces radicaux, photographié entre 2400 et 6000 Å , est constitué par un système de bandes dégradées vers le violet, correspondant à la transition entre les états $X\ ^2\Pi$ et $C\ ^2\Sigma^+$. Dans chaque cas, le sous-système $C\ ^2\Sigma^+ - X\ ^2\Pi_{1/2}$ est intense, alors que quelques bandes seulement de l'autre transition sont observées .

Tous les monohalogénures du IVe groupe B possèdent un système analogue. La nature de la transition n'est établie par l'analyse rotationnelle que pour quelques unes de ces molécules : SiF, SiCℓ , SiBr , SbF et PbF (47 - 51) . Cependant, la régularité avec laquelle varient T_e , ω'_e et ω''_e pour ces molécules montre bien que ces systèmes doivent tous être attribués à des transitions identiques (Fig. 25) .

Remarquons que deux autres systèmes de bandes de GeCℓ , situés au-dessous de 2500 Å , viennent d'être analysés par OLDERSHAW et ROBINSON après photolyse par éclair du tétrachlorure (52) .

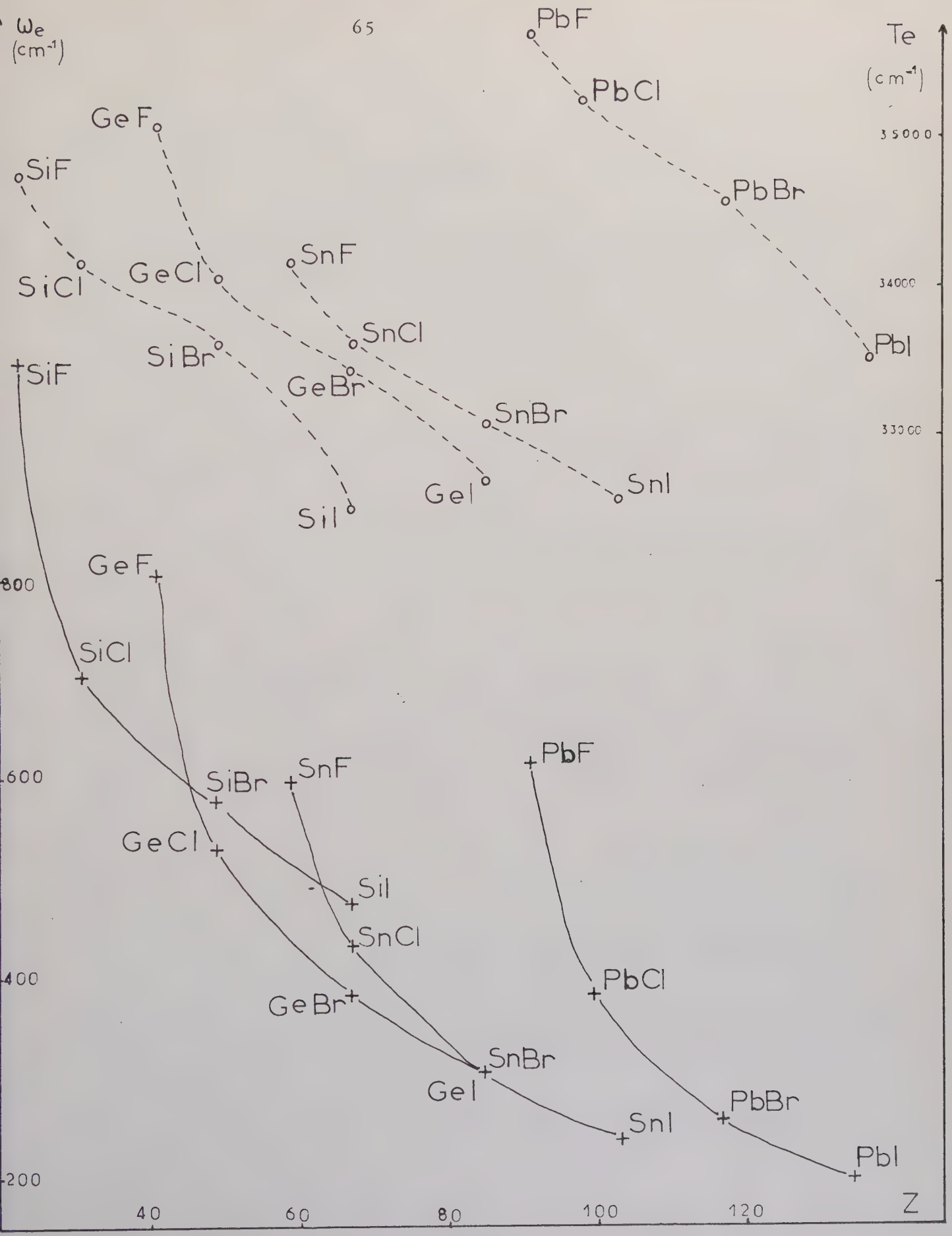


Fig. 25 - Variations de T_e et ω'_e en fonction du nombre d'électrons contenus dans la molécule .

CHAPITRE IV

ETUDE DES SYSTEMES VISIBLES DU MONOBROMURE D'ETAIN ET DES MONOBROMURE ET MONOIODURE DE GERMANIUM

1 - INTRODUCTION .

Les systèmes visibles des monofluorures des éléments du IVe groupe B , à l'exception de ceux du carbone, sont connus depuis longtemps. Ils ont été découverts en émission par JOHNSON et JENKINS (1927) pour Si F , ANDREWS et BARROW (1950) pour Ge F , YUASA (1939) pour Sn F et HOWELL et ROCHESTER (1934) pour Pb F (53, 40, 54 , 55) . Celui de Pb F a été également obtenu en absorption par MORGAN (56) . Les analyses rotationnelles montrent que ces systèmes résultent de transitions $A\ ^2\Sigma^+ - X\ ^2\Pi$ dans le cas de Si F et Sn F et , dans celui de Pb F, de la transition équivalente du cas (c) de Hund , A (1/2) - X (1/2) (57,50,58).

Les systèmes analogues des monochlorures ne viennent d'être découverts que récemment; celui de Si Cℓ est étudié par SANII et VERMA, et ceux de Ge Cℓ , Sn Cℓ et Pb Cℓ par DESCHAMPS et PANNETIER (35, 59 - 61) . Seul le premier composant A (1/2) − X (1/2) de Pb Cℓ était déjà connu, en émission comme en absorption (56, 62) . DESCHAMPS et PANNETIER montrent que ces systèmes sont dus à des transitions entre le premier état excité $A\ ^2\Sigma^+$ de la molécule et l'état fondamental $X\ ^2\Pi$, contrairement à l'hypothèse de SARMA et VENKATESWARLU , qui donnent pour origine au système de Sn Cℓ une transition $^2\Sigma - ^2\Sigma$ entre deux états nouveaux (61, 63).

Nous cherchons ici à identifier les premiers états excités des monobromures et des monoiodures. Les analyses publiées à propos des monobromures sont contradictoires. Les systèmes visibles de Si Br et de Pb Br sont bien attribués à des transition $A\ ^2\Sigma^+ - X\ ^2\Pi$ et A (1/2) − X (1/2) comme ceux des monofluorures et monochlorures correspondants (64-66); mais celui de Sn Br serait dû, selon SARMA et VENKATESWARLU à une transition $^2\Sigma - ^2\Sigma$ entre deux états nouveaux (67) .
Le système visible de Pb I est connu depuis 1949 (68) ; il doit faire intervenir un état supérieur A (1/2), par analogie avec ceux de Pb F , Pb Cℓ et Pb Br . HARANATH et ses collaborateurs viennent d'observer en émission les systèmes $A\ ^2\Sigma^+ - X\ ^2\Pi$ des monoiodures du silicium et de l'étain (69, 70) .

Nous reprenons donc l'étude du système visible de Sn Br ; nous découvrons et analysons ceux de Ge Br et Ge I .

II - MONOBROMURE D'ETAIN.

1) *Introduction .*

Le spectre de la décharge à travers les vapeurs du tétrabromure d'étain a été étudié par JEVONS et BAHSFORD ; il contient deux fonds continus, le premier centré vers 3600 Å, l'autre situé entre 4400 et 6500 Å, et deux systèmes de bandes correspondant aux transitions $C\ ^2\Sigma^+ - X\ ^2\Pi$ et $B\ ^2\Delta - X\ ^2\Pi$ de Sn Br (71). SARMA et VENKATESWARLU montrent que dans une décharge statique en présence d'argon, le fond continu visible s'atténue et se trouve remplacé par un troisième système de bandes, qu'ils attribuent à une transition $^2\Sigma - ^2\Sigma$ entre deux états excités de la molécule (67). C'est l'étude de ce nouveau système que nous reprenons ici .

2) *Techniques expérimentales .*

Pour produire le spectre, nous utilisons les deux techniques décrites dans le premier chapitre .

a) *Décharge type Schüler à travers* $Sn\,Br_4$.

La décharge est véhiculée par l'hélium ou l'argon ; l'introduction du tétrabromure provoque l'apparition d'une jolie coloration verte. Nous opérons avec les paramètres suivants :

- tension : 4000 volts
- intensité : 40 m A
- pression de gaz rare : 1 torr .

b) *Flamme entretenue par un gaz rare activé par décharge haute fréquence .*

Le bombardement des molécules de tétrabromure d'étain par l'hélium ou l'argon activés par décharge haute fréquence produit une belle flamme verte. En regardant cette flamme à travers le spectrographe, nous observons généralement un continuum très intense dans le vert. Celui-ci est remplacé par les bandes pour un réglage bien déterminé du débit et de la pression dans la chambre réactionnelle . La pression du gaz rare est alors voisine de 3 torrs, celle de $Sn\,Br_4$, non mesurée étant beaucoup plus faible; la vanne réglant le débit à la sortie du dispositif est presque fermée .

Les meilleurs résultats sont obtenus avec la seconde technique, lorsque le bombardement est réalisé par l'hélium activé .

Les spectres sont photographiés sur plaques « Kodak 103 a F » ou « Kodak IN », à faible dispersion avec le spectrographe HILGER E 478 à prisme de verre (18 Å/mm à 6000 Å, fente 10 µ m , pose 30 mn) ou à prisme de quartz (4,8 Å / mm à 3000 Å , fente 10 µ m , pose 15 mn) et à grande dispersion, entre 3800 et 7000 Å , à l'aide du spectrographe à réseaux croisés REOSC (3,6 Å / mm à 6000 Å , fente 5 µ m, pose 10 mn) .

3) *Description et analyse du spectre .*

Le spectre est analogue à celui décrit par SARMA et VENKATESWARLU; nous observons les deux systèmes ultraviolets, le fond continu centré vers 3600 Å , un autre continuum entre 4400 et 5100 Å , et le système visible de Sn Br (système I) . Ce dernier contient les bandes signalées par les auteurs précédents et s'étend même jusqu'à 7000 Å . Nous distinguons nettement les têtes isotopiques dans les bandes éloignées de l'origine du système. Ceci nous permet d'ajouter quelques bandes supplémentaires au système I : (0,13) à 6428,9 Å ; (0,14) à 6527,5 Å . Dans cette région, il en apparaît également d'autres, d'intensité plus faible, pour lesquelles aucun déplacement isotopique important n'est décelable, et qui ne peuvent donc pas être incluses dans le premier système (Fig. 26) . Nous les classons en un second schéma de Deslandres (système II , tableaux XX , XXI) . Ces bandes ne sont pas observées par SARMA et VENKATESWARLU, sans doute parce que la population des niveaux vibrationnels de l'état supérieur dépend du mode de production et d'excitation de Sn Br : certaines bandes peuvent ainsi être observées uniquement en régime dynamique et non en régime statique .

Les constantes vibrationnelles , $\omega''_e \simeq 248\ cm^{-1}$ et $\omega'_e \simeq 163\ cm^{-1}$, sont très voisines de celles du système I (tableau XXII) . La fréquence vibrationnelle de l'état inférieur est très proche de $247,7\ cm^{-1}$, valeur déterminée pour l'état fondamental par JEVONS et BAHSFORD (71) . D'autre part, chaque bande du système II se déduit de la bande ayant même numérotation vibrationnelle dans le système I , en retranchant environ $2467\ cm^{-1}$ de son nombre d'onde (Tableau XXI) . Or c'est justement la valeur du dédoublement de spin de l'état fondamental .

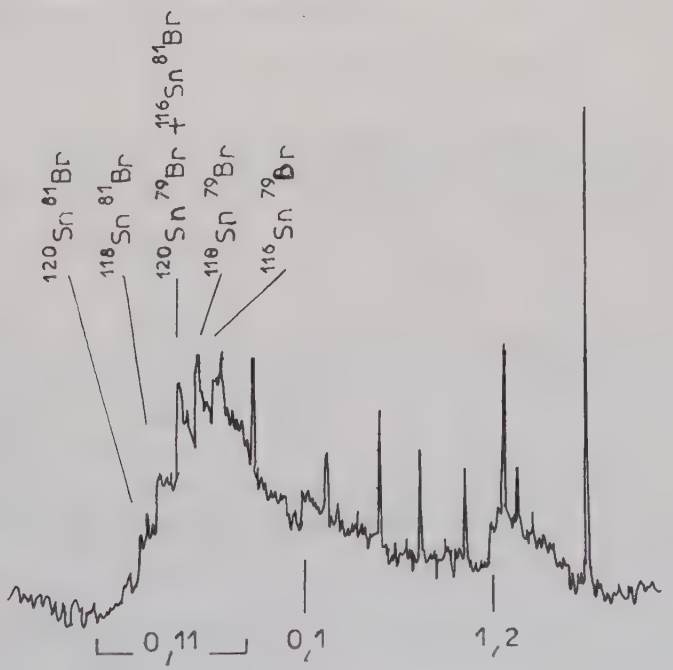


Fig. 26

Enregistrement microdensitométrique des bandes $0,11 (A\ ^2\Sigma^+ - X\ ^2\Pi_{1/2})$ et $0,1$ et $1,2 (A\ ^2\Sigma^+ - X\ ^2\Pi_{3/2})$

Nous en déduisons que l'un des états impliqués dans cette transition est l'état fondamental de la molécule et que l'état excité doit être du type Σ. Nous attribuons donc l'ensemble des deux sous-systèmes (I) et (II) à la transition $A\ ^2\Sigma^+ - X\ ^2\Pi$ de Sn Br.

4) *Conclusion.*

La découverte d'un second sous-système dans le spectre visible de Sn Br nous permet d'attribuer l'ensemble des bandes à la transition $A\ ^2\Sigma^+ - X\ ^2\Pi$ de cette molécule, contrairement à SARMA et VENKATESWARLU, qui leur donnaient pour origine une transition $^2\Sigma - ^2\Sigma$ entre deux états électroniques nouveaux.

v' / v''	0		1		2
0					
1	15965	161	16126	162	16288
	246		245		243
2	15719	162	15881	164	16045
	243		243		
3	15476	162	15638		

TABLEAU XX

Schéma de Deslandres
du sous-système $A\ ^2\Sigma^+ - X\ ^2\Pi_{3/2}$ de Sn Br

	Système II		Système I	
v', v''	λ (Å)	ν (cm^{-1})	ν (cm^{-1})	$\Delta\nu$ (cm^{-1})
2,1	6137,7	16288	18754	2466
1,1	6199,4	16126	18592	2466
2,2	6230,7	16045	18510	2465
0,1	6261,8	15965	18430	2465
1,2	6295,1	15881	18348	2467
0,2	6360,0	15719	18186	2467
1,3	6393,0	15638	18104	2466
0,3	6456,2	15476	17941	2465

TABLEAU XXI

Longueurs d'onde et nombres d'onde du sous-système $A\ ^2\Sigma^+ - X\ ^2\Pi_{3/2}$ de Sn Br.
Différence entre les nombres d'onde des têtes de bandes homologues des deux sous-systèmes.

Etats	T_e (cm^{-1})	ω_e (cm^{-1})	$\omega_e x_e$ (cm^{-1})
$C\ ^2\Sigma^+$	33062,4	304,3	0,71
$B\ ^2\Delta$	(27065,7 (26695,1	169,1	6,8
$A\ ^2\Sigma^+$	18718	164,1	0,9
$X\ ^2\Pi_{3/2}$	2467	247,7	0,62
$X\ ^2\Pi_{1/2}$	0	247,7	0,62

TABLEAU XXII

Constantes des états électroniques de Sn Br .

III - MONOBROMURE DE GERMANIUM .

1) *Introduction .*

Nous avons déjà vu que deux systèmes de bandes du monobromure de germanium pouvaient être photographiés en émission dans des décharges électriques à travers les vapeurs de $GeBr_4$. Lorsque nous effectuons ces décharges en présence d'un gaz rare, nous observons dans le visible un troisième système, que nous allons étudier .

2) *Techniques expérimentales .*

Le spectre est obtenu par les deux techniques déjà décrites : décharge type Schüler à travers les vapeurs de $GeBr_4$, et véhiculée par un gaz inerte, ou bombardement des molécules $GeBr_4$ par l'argon ou l'hélium activé par décharge haute fréquence .

a) *Décharge type Schüler .*

La décharge est verte, peu intense, et le continuum qui accompagne les bandes reste assez prononcé . Nous manipulons avec les paramètres suivants :

- tension : 7000 volts ,
- pression d'hélium : 3 torrs ,
- débit faible (la vanne de pompage est presque fermée) .

b) *Flamme entretenue par un gaz rare activé par décharge haute fréquence .*

La flamme, bleu-vert, constitue une source beaucoup plus intense que la précédente, et le fond continu est plus faible. Les bandes sont les plus nettes lorsque la pression est égale à 1 torr et le débit faible. L'hélium donne de meilleurs résultats que l'argon .

Les spectres sont pris sur plaques « Kodak 103 a F », à faible dispersion avec le spectrographe HILGER E 478 à prisme de verre (9 Å / mm à 5000 Å , fente 15 µm , pose 10 mn) ou à prisme de quartz (4,8 Å / mm à 3000 Å , fente 15 µm , pose 5 mn) et à grande dispersion, entre 3800 et 7000 Å , à l'aide du spectrographe à réseaux croisés REOSC (3,1 Å / mm à 5000 Å , fente 5 µm , pose 20 mn) .

3) *Description du spectre et analyse vibrationnelle .*

Le spectre contient :

- des raies du germanium, du brome, de l'hélium .
- les systèmes ultraviolets C $^2\Sigma^+$ - X $^2\Pi$ et B $^2\Delta$ - X $^2\Pi$. La source lumineuse très intense émet des bandes supplémentaires du système $^2\Delta_{5/2}$ - $^2\Pi_{3/2}$, dont les longueurs d'onde et les nombres d'onde sont contenus dans le tableau XXIII pour la molécule ^{74}Ge ^{79}Br . Les nombres d'onde sont en bon accord avec ceux que l'on peut calculer à partir des résultats d'ANDREWS et BARROW (39) .

v' , v''	λ (Å)	ν (cm^{-1})
2,3	3916,6	25525
0,4	4017,8	24882
0,5	4065,2	24592
0,6	4113,0	24306
1,8	4179,2	23921
2,9	4200,0	23803

TABLEAU XXIII

Longueurs d'onde et nombres d'onde des bandes supplémentaires du système $^2\Delta_{5/2}$ - $^2\Pi_{3/2}$

- le nouveau système 4200 - 6200 Å (Fig. 27) . Les bandes sont dégradées vers le rouge; à grande dispersion les repérages sont difficiles, en raison des structures rotationnelles étendues : une raie de rotation intense, située près d'une bande faible, peu empêcher une localisation précise de la tête ; certaines têtes sont floues à faible dispersion, sans doute parce que les têtes dues aux nombreuses molécules isotopiques ne sont pas résolues (Tableau XXIV) .

La précision dans le repérage des têtes, à cause de leurs mauvaises définitions, ne saurait être supérieure à 1 cm^{-1} . Le tableau XXV rend compte des longueurs d'onde, des nombres d'onde et des intensités relatives, pour les têtes de la molécule $^{74}Ge\ ^{79}Br$.

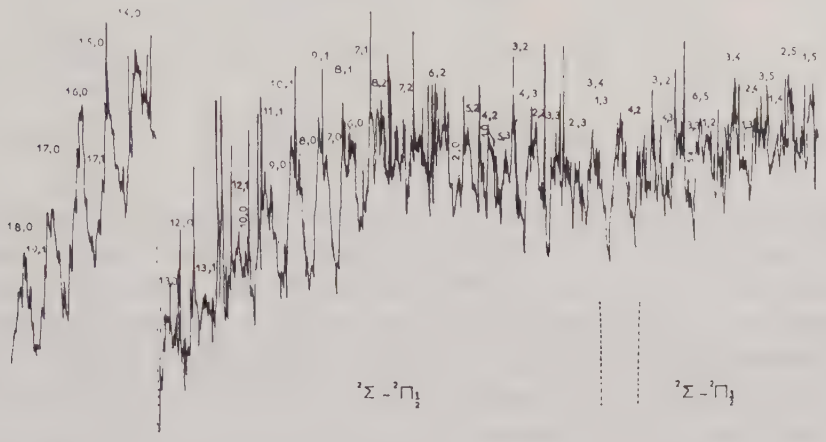


Fig. 27

Enregistrement microdensitométrique des bandes du nouveau système obtenues avec le spectrographe peu dispersif. Les hauteurs des raies atomiques sont volontairement réduites.

L'analyse vibrationnelle montre, par la mesure et le calcul des déplacements isotopiques que l'émetteur est Ge Br . Le tableau XXVI contient le schéma de Deslandres relatif à la molécule $^{74}Ge\ ^{79}Br$; les bandes se classent en deux sous-systèmes séparés par 1150 cm^{-1} ; cette distance est égale au dédoublement de spin de l'état fondamental, déterminé à partir du système ultraviolet $^2\Sigma - ^2\Pi$ (1) ; les fréquences des états inférieur et fondamental

Ge Br	$^{74}Ge\ ^{79}Br$	$^{74}Ge\ ^{81}Br$	$^{72}Ge\ ^{79}Br$	$^{72}Ge\ ^{81}Br$	$^{70}Ge\ ^{79}Br$
%	18,3	18,3	13,7	13,7	10,2
$(1-\rho)$	0	−0,0060	+0,0072	+0,0012	+0,0148
Ge Br	$^{70}Ge\ ^{81}Br$	$^{76}Ge\ ^{79}Br$	$^{76}Ge\ ^{81}Br$	$^{73}Ge\ ^{79}Br$	$^{73}Ge\ ^{81}Br$
%	10,2	3,9	3,9	3,9	3,9
$(1-\rho)$	+0,0088	−0,0068	−0,0128	+0,0035	−0,0024

TABLEAU XXIV

Répartition isotopique naturelle des molécules Ge Br .

étant voisines (295,4 et 297,9 cm^{-1}) , nous devons les identifier et attribuer le système visible à la transition $A\ ^2\Sigma^+ - X\ ^2\Pi$, l'état A étant le premier état excité de la molécule, par analogie avec les systèmes visibles des autres monohalogénures du IVe groupe B .

Dans le tableau XXVI , en dessous du nombre d'onde, nous avons porté la différence entre sa valeur et celle calculée à partir des formules quadratiques :

$$\nu\ (cm^{-1}) = 20\,413 + \{188{,}2\ (v' + 1/2) - 0{,}55\ (v' + 1/2)^2\} - \{297{,}9\ (v'' + 1/2) - 0{,}98\ (v'' + 1/2)^2\}$$

$$\nu\ (cm^{-1}) = 19\,263 + \{188{,}0\ (v' + 1/2) - 0{,}65\ (v' + 1/2)^2\} - \{297{,}0\ (v'' + 1/2) - 0{,}95\ (v'' + 1/2)^2\}$$

A cause de la grande variation de fréquence vibrationnelle au cours de la transition, les diverses séquences sont enchevêtrées ; la grande différence entre les distances internucléaires à l'équilibre dans les deux états - cette différence n'est pas déterminée mais elle est très probablement importante - ne favorise pas l'observation des bandes correspondant à des transitions entre les niveaux les plus bas; les tableaux de Deslandres sont donc incomplets . Dans la région 5 080 - 5 150 Å , les spectres sont très complexes, à cause de l'interpénétration des deux sous-systèmes ; les bandes ($v' = 0, 1, 2 - v'' \geqslant 5$) de la transition $^2\Sigma - {}^2\Pi_{1/2}$ sont masquées par celles de l'autre sous-système; de la même façon, les bandes des progressions $v' = 0$ et $v' = 1$ de la transition $^2\Sigma - {}^2\Pi_{3/2}$ sont cachées par les bandes des séquences $\Delta v = 0, 1, 2$ du sous-système $^2\Sigma - {}^2\Pi_{1/2}$. Au-dessus de 5500 Å , les bandes sont peu intenses et le repérage des têtes des molécules isotopiques est souvent difficile ; pourtant, quelques unes présentent un aspect relativement simple (2,7 ; 0,8 ; 0,10 ; 0,12) ; nous n'avons pas voulu les inclure dans le tableau XXVI parce qu'elles s'y trouveraient isolées .

Le tableau XXIV indique la répartition isotopique naturelle des molécules Ge Br ; nous y avons porté aussi, pour chacune d'entre elles, le coefficient (1 - ρ) qui permet le calcul du déplacement isotopique par la formule approchée $(\nu - \nu_i) = (\nu - \nu_e) (1 - \rho)$, où ν et ν_i sont les nombres d'onde des têtes des bandes émises par les molécules de masses réduites μ et μ_i , ρ étant égal à $\sqrt{\frac{\mu}{\mu_i}}$.

Dans une bande nous observons généralement quatre têtes, presqu'équidistantes. L'examen tableau nous montre qu'elles doivent être dans l'ordre celles des molécules $^{74}Ge\ ^{81}Br$, $^{74}Ge\ ^{79}Br + {}^{72}Ge\ ^{81}Br$, $^{72}Ge\ ^{79}Br + {}^{70}Ge\ ^{81}Br$ et $^{70}Ge\ ^{79}Br$, les têtes des molécules $^{72}Ge\ ^{81}Br$ et $^{70}Ge\ ^{81}Br$ étant très proches de celles de $^{74}Ge\ ^{79}Br$ et $^{72}Ge\ ^{81}Br$. Les bandes émises par les quatre dernières molécules du tableau XXIV , très peu abondantes, ne sont pas observées. Le tableau XXVII contient quelques exemples caractéristiques de déplacements isotopiques. Le bon accord entre les valeurs calculées et mesurées confirme la classification vibrationnelle .

v' , v''	λ (Å)	ν (cm^{-1}), I	v' , v''	λ (Å)	ν (cm^{-1}), I
18,0 I	4 243,4	23 559 (4)	4,3 I	4 944,5	20 219 (6)
19,1 I	4 265,4	23 438 (2)	2,2 I	4 963,9	20 140 (5)
17,0 I	4 273,9	23 391 (6)	5,4 I	4 971,0	20 111 (1)
16,0 I	4 305,0	23 222 (8)	0.1 I	4 983,2	20 062 (0)
17,1 I	4 328,1	23 098 (2)	3,3 I	4 990,0	20 035 (7)
15,0 I	4 337,0	23 051 (9)	1,2 I	5 009,6	19 956 (3)
16,1 I	4 360,8	22 925 (7)	2,3 I	5 036,5	19 850 (4)
14,0 I	4 370,0	22 877 (10)	0,2 I	5 057,2	19 768 (1)
13,0 I	4 403,6	22 702 (8)	3,4 I	5 063,5	19 744 (5)
12,0 I	4 437,4	22 529 (7)	1,3 I	5 083,7	19 665 (2)
13,1 I	4 461,8	22 406 (3)	2,4 I	5 110,7	19 561 (4)
12,1 I	4 496,6	22 233 (4)	3,5 I	5 139,1	19 453 (3)
10,0 I	4 507,2	22 180 (4)	1,4 I	5 159,8	19 375 (2)
11,1 I	4 532,6	22 056 (5)	4,2 II	5 163,2	19 362 (2)
10,1 I	4 568,7	21 882 (7)	7,4 II	5 173,1	19 325 (3)
8,0 I	4 580,8	21 824 (4)	3,2 II	5 213,1	19 177 (2)
9,1 I	4 605,7	21 706 (9)	4,3 II	5 242,5	19 070 (2)
7,0 I	4 618,7	21 645 (4)	7,5 II	5 252,7	19 033 (2)
8,1 I	4 643,6	21 529 (10)	2,2 II	5 263,4	18 994 (1)
6,0 I	4 657,5	21 465 (2)	5,4 II	5 274,1	18 955 (3)
7,1 I	4 682,7	21 349 (8)	3,3 II	5 293,8	18 885 (4)
8,2 I	4 708,1	21 234 (4)	6,5 II	5 302,5	18 854 (4)
6,1 I	4 722,8	21 168 (4)	1,2 II	5 315,8	18 807 (1)
7,2 I	4 747,5	21 058 (5)	4,4 II	5 324,1	18 777 (4)
6,2 I	4 788,8	20 876 (6)	2,3 II	5 346,0	18 700 (3)
2,0 I	4 822,7	20 729 (3)	5,5 II	5 355,5	18 667 (1)
5,2 I	4 831,4	20 692 (4)	0,2 II	5 369,0	18 620 (0)
6,3 I	4 857,8	20 580 (1)	3,4 II	5 376,2	18 595 (5)
1,0 I	4 865,7	20 546 (1)	1,3 II	5 400,0	18 513 (2)
4,2 I	4 874,4	20 510 (5)	2,4 II	5 429,7	18 412 (3)
2,1 I	4 892,7	20 433 (2)	3,5 II	5 461,8	18 304 (2)
5,3 I	4 900,4	20 401 (4)	1,4 II	5 485,0	18 226 (2)
0,0 I	4 911,0	20 537 (0)	2,5 II	5 516,1	18 124 (4)
3,2 I	4 917,9	20 328 (1)	1,5 II	5 573,0	17 939 (3)
			2,7 II	5 697,5	17 547 (3)
			0,8 II	5 916,0	16 899 (3)
			0,10 II	6 121,0	16 333 (2)
			0,12 II	6 339,3	15 770 (2)
			0,13 II	6 453,8	15 490 (2)

TABLEAU XXV

Bandes de $^{74}Ge.^{79}Br$.

v'' \ v'	0		1		2		3		4		5		6		7		8		9		10		11		12		13		14		15		16		17		18
0	20 357 (-1) 295	189	20 546 (-1) 296	183	20 729 (-2) 296								21 465 (+1) 297	180	21 645 (0) 296	179	21 824 (0) 295				22 180 (0) 298				22 529 (-2) 296	173	22 702 (-3) 296	175	22 877 (0)	174	23 051 (+2)	171	23 222 (+2) 297	169	23 391 (+2) 293	168	23 559 (+1)
1	20 062 (0) 294	188	20 250 (+1) 294	183	20 433 (-2) 293								21 168 (0) 292	181	21 349 (0) 291	180	21 529 (+1) 295	177	21 706 (-1)	176	21 882 (-2)	174	22 056 (-4)	177	22 233 (-3)	173	22 406 (-3)						22 925 (+1)	173	23 098 (+4)		
2	19 768 (0)	188	19 956 (+1) 291	184	20 140 (-1) 290	188	20 328 (+2) 293	182	20 510 (0) 291	182	20 692 (-1) 291	184	20 876 (+2) 296	182	21 058 (+3)	176	21 234 (0)																			
3			19 665 (+2) 290	185	19 850 (-1) 289	185	20 035 (+1) 291	184	20 219 (+1)	182	20 401 (0) 290	179	20 580 (-2)																Sous-système $^2\Sigma - {}^2\Pi_{1/2}$							
4			19 375 (+2)	186	19 561 (+2)	183	19 744 (0) 291				20 111 (0)																									
5							19 453 (-3)																														
0																																					
1																																					
2	18 620 (0)		18 807 (0) 294	187	18 994 (+2) 294	183	19 177 (0) 292	185	19 362 (+3) 292																												
3			18 513 (-2) 287	187	18 700 (-1) 288	185	18 885 (0) 290	185	19 070 (+2) 293																												
4			18 226 (0) 287	186	18 412 (0) 288	183	18 595 (-1) 291	182	18 777 (-1)	178	18 955 (-5) 288				19 325 (+5) 292														Sous-système $^2\Sigma - {}^2\Pi_{3/2}$							
5			17 939 (0)	185	18 124 (0)	180	18 304 (-4)				18 667 (-5)	187	18 854 (+1)	179	19 033 (+1)																					

TABLEAU XXVI

Schéma de Deslandres de la transition A $^2\Sigma^+ - X\ ^2\Pi$ de $^{74}Ge\ ^{79}Br$.

4) *Discussion* .

Notre étude du système visible de Ge Br a été publiée en même temps que celles de RAO et HARANATH d'une part, KUZNETSOVA et KUZYAKOV d'autre part (72 - 74) .

RAO et HARANATH l'étudient à faible dispersion ; les nombres d'onde des têtes de bandes, qu'ils classent en un seul système, vérifient la formule :

$$\nu\,(cm^{-1}) = 20967{,}0 + \{\,190{,}2(v'+1/2) - 1{,}15(v'+1/2)^2\,\} - \{\,296{,}0\,(v''+1/2) - 0{,}85\,(v''+1/2)^2\,\}$$

Deux différences essentielles apparaissent par rapport à nos résultats :

- ils n'observent que le sous-système $A\ ^2\Sigma^+ - X\ ^2\Pi_{1/2}$;
- leur terme électronique est bien plus élevé que le nôtre, les progressions $v' = 0, 1, 2$ étant absentes dans leur schéma de Deslandres .

L'étude quantitative des déplacements isotopiques n'apparaît pas dans leur publication, sans doute parce que le pouvoir de résolution de leur spectrographe est trop faible pour permettre leur observation (dispersion inverse : 9 Å / mm à 5 000 Å) . Notre numérotation vibrationnelle est donc très probablement mieux établie que la leur .

KUZNETSOVA et KUZYAKOV classent les bandes en deux sous-systèmes ; ils obtiennent les constantes suivantes pour l'état A :

$$T_e = 19812\ cm^{-1}\ ,\quad \omega'_e = 198\ cm^{-1}\ ,\quad x'_e\ \omega'_e \simeq 2\ cm^{-1}\ .$$

Cette fois, la valeur de T_e est inférieure à la nôtre : la progression $v'' = 2$ de notre classification devient chez eux $v'' = 0$. Les bandes situées du côté des plus courtes longueurs d'onde, qui constituent les progressions $v'' = 0, 1$ dans notre tableau de Deslandres, sont observées, mais non classées; elles pourraient être dues, selon les auteurs, à $Ge Br_2$, par analogie avec les spectres de CF_2 , $Ge C\ell_2$, $Si C\ell_2$ et $Si F_2$. Les systèmes de bandes floues des dihalogénures du IV e groupe B ont été étudiés par DESCHAMPS et ROBERT , pour de nombreux composés (5,75) ; ils ont montré qu'en général ils n'apparaissent pas dans les mêmes conditions expérimentales que les systèmes visibles des monohalogénures. Prenons l'exemple du chlorure de germanium. Le système de bandes de $Ge C\ell_2$ et le continuum qui l'accompagne sont émis dans une décharge type Schüler véhiculée par un gaz rare lorsque la pression est faible ; si celle-ci augmente, le fond continu et les bandes floues sont remplacés par le système $A\ ^2\Sigma^+ - X\ ^2\Pi$ de $Ge C\ell$. Or nous faisons ici les mêmes observations : les bandes étudiées se substituent à un continuum lorsque nous augmentons la pression du gaz rare dans notre appareillage. Nous pensons donc qu'elles doivent toutes être attribuées à Ge Br , comme nous l'avons déjà montré par l'étude des déplacements isotopiques .

Remarquons enfin que notre tableau de Deslandres contient toutes les bandes signalées soit par KUZNETSOVA et KUZYAKOV , soit par RAO et HARANATH : dans le premier cas

il faut remplacer v'' par v'' + 2 , dans le second v' par v' + 2 . Ceci confirme la validité de notre classification .

Système	v' , v''	$^{74}Ge^{81}Br$		$^{70}Ge^{81}Br$		$^{70}Ge^{79}Br$	
		calc.	obs.	calc.	obs.	calc.	obs.
$A\,^2\Sigma^+ - X\,^2\Pi_{1/2}$	17,0	- 18	- 19	26	24		
	16,0	- 17	- 17	24	23	41	41
	15,0	- 16	- 14	23	21	39	41
	14,0	- 15	- 16	22	20	36	36
	13,0	- 14	- 16	20	19		
	12,0	- 13	- 13	19	17		
	9,1	- 8	- 9	12	12	19	19
$A\,^2\Sigma^+ - X\,^2\Pi_{3/2}$	1,5	8	7	- 11	- 10	-18	-18
	2,7	10	10	- 14	- 15	- 24	-27
	0,13	22	25	- 32	- 30		

TABLEAU XXVII

Vérifications du classement vibrationnel au moyen de déplacements isotopiques ($\Delta\,\nu = \nu_{^{74}Ge\,^{79}Br} - \nu_i$)

5) *Conclusion .*

La découverte d'un nouveau système de bandes nous permet de caractériser un nouvel état électronique de GeBr , ce qui porte à quatre le nombre des états connus; leurs constantes sont rassemblées dans le tableau XXVIII . Nous rétablissons l'ordre alphabétique pour désigner les états d'énergie croissante .

Tous les systèmes visibles des monobromures des éléments du IVe groupe B sont maintenant connus, sauf celui de CBr . Le tableau XXIX montre pour ces molécules l'évolution régulière des constantes des deux états impliqués dans la transition .

ETATS	T_e	ω_e cm^{-1}	$\omega_e x_e$ cm^{-1}
C $^2\Sigma^+$	33413	383,7	0,7
B $^2\Delta$	27252	197,3	7,18
	27156	190,1	7,25
A $^2\Sigma^+$	20413	188,2	0,55
X $^2\Pi_{3/2}$	1150		
X $^2\Pi_{1/2}$	0	296,6 . 295,4	0 , 9 . 0,72

TABLEAU XXVIII

Constantes des états électroniques de Ge Br .

Molécule		Si Br	Ge Br	Sn Br	Pb Br
A	ω_e	240 (64)	188,2	164,1 (67)	152,5 (56)
	T_e	20940 (64)	20413	18719 (67)	20884 (56)
X $^2\Pi_{3/2}$	T_e	418 (76)	1150 (1)	2467 (71)	
X $^2\Pi_{1/2}$	ω_e	425,4 (76)	383.7(1)	247,1 (71)	207,5 (56)

TABLEAU XXIX

Constantes des états électroniques impliqués dans les transitions A $^2\Sigma^+$ – X $^2\Pi$ des monobromures du IVe groupe B .

IV – MONOIODURE DE GERMANIUM .

La photolyse par éclair du tétraiodure de germanium nous a permis de caractériser un nouveau radical , Ge I , par son spectre d'absorption. Nous étudions maintenant son spectre d'émission .

1) *Techniques expérimentales .*

Le spectre d'émission de GeI est plus difficile à obtenir que ceux des molécules que nous venons d'étudier précédemment : SnBr et GeBr . L'introduction de GeI_4 dans une décharge électrique véhiculée par un gaz inerte provoque l'apparition d'une coloration jaune, dont le spectre est continu. Par contre, les radicaux GeI sont produits lorsque nous bombardons les vapeurs du tétraiodure avec un gaz rare activé par décharge haute fréquence. Pour une pression donnée de gaz rare, nous règlons celle de GeI_4 par chauffage, de façon à obtenir une flamme bleu-vert dans la chambre réactionnelle. L'observation visuelle à travers le spectrographe montre que le spectre visible est constitué par un continuum lorsque la pression de gaz rare est faible; à partir de 2 torrs environ nous voyons apparaître les bandes ; le meilleur contraste est obtenu pour une pression de 4 à 5 torrs, avec un débit moyen. L'argon donne de meilleurs résultats que l'hélium.

Nous photographions le spectre à l'aide des spectrographes suivants :

- Hilger E 478 à prisme de verre :
- dispersion inverse : 10 Å/mm à 5100 Å ;
- fente : 15 µm ;
- pose : 30 mn

- REOSC type HA
- dispersion inverse : 3,1 Å/ mm à 5000 Å ;
- fente : 25 µm
- pose : 30 mn .

2) *Description du spectre et analyse vibrationnelle .*

Le spectre contient :
- des raies du germanium, de l'iode, de l'argon ;
- un système de bandes dégradées vers le rouge, entre 4500 et 7000 Å (Fig. 28).

Par contre, aucune bande n'apparaît entre 2200 et 4500 Å .

Les bandes les plus intenses sont situées entre 5300 et 6400 Å . Au-dessous de 5000 Å, elles n'apparaissent que faiblement à grande dispersion et nous les étudions sur les spectres pris avec le spectrographe à prisme . Au delà de 6000 Å , l'aspect du spectre est complexe car les bandes se recouvrent les unes les autres ; il est souvent très difficile de repérer leurs têtes, et donc de les classer .

L'analyse vibrationnelle montre, par l'étude des déplacements isotopiques, que l'émetteur est GeI . Les têtes des bandes des trois molécules les plus abondantes ^{74}GeI (36,6 %), ^{72}GeI (27,4 %) et ^{70}GeI (20,4 %) , sont bien discernées lorsque leur nombre d'onde est supérieur à celui de la bande (0,0) . Dans le cas contraire, les têtes qui correspondent à ^{72}GeI et ^{70}GeI sont souvent masquées par la structure rotationnelle des bandes intenses de ^{74}GeI . Les bandes des deux autres molécules, ^{76}GeI (7,8%) et ^{73}GeI (7,8 %) sont trop faibles pour être observées .

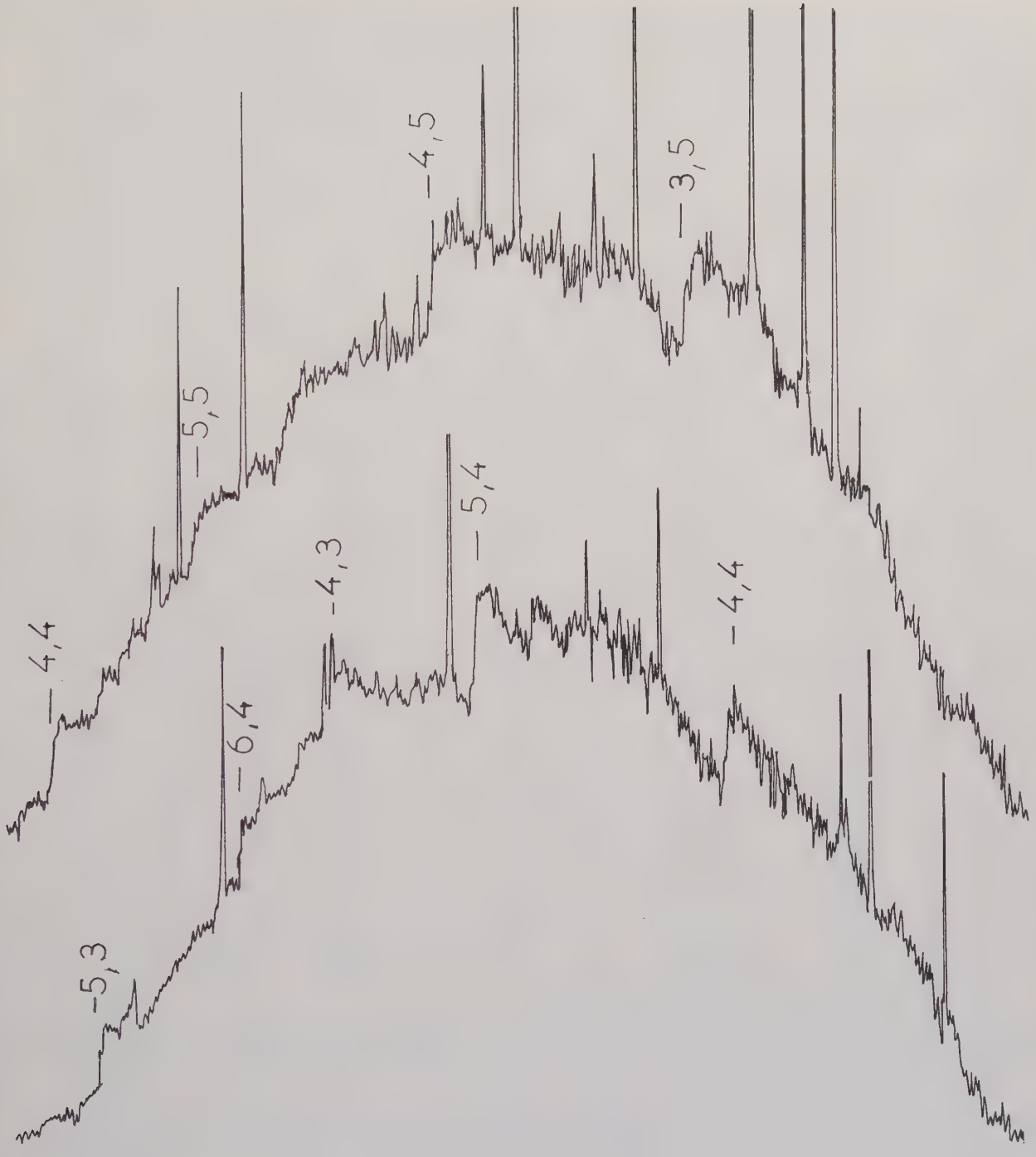


Fig. 28

Enregistrement microdensitométrique de quelques bandes du système visible de GeI .

Le tableau XXX rend compte des longueurs d'onde, des nombres d'onde et des intensités pour les têtes de bandes de la molécule la plus abondante ^{74}GeI . Les nombres d'onde se classent en un seul schéma de Deslandres pour cette molécule (Tableau XXXI) . La numérotation vibrationnelle est justifiée par le bon accord entre les déplacements isotopiques mesurés et ceux calculés à partir de la formule approchée $\Delta \nu = (\nu - \nu_e)(1-\rho)$ (Tableau XXXII) . La grande dispersion du spectrographe utilisé permet d'observer ceux-ci au voisinage de l'origine du système, qui peut donc être fixée avec précision .

v' , v''	λ (Å)	ν (cm^{-1}), I	v' , v''	λ (Å)	ν (cm^{-1}), I
24,0	4546,1	21991 (1)	6,2	5251,4	19037,2 (2)
23.0	4572,1	21866 (1)	7,3	5277,9	18941,7 (2)
22,0	4599,0	21738 (2)	5,2	5293,2	18886,9 (4)
21,0	4626,4	21609 (2)	6,3	5319,4	18793,9 (7)
20,0	4654,8	21477 (3)	4,2	5335,6	18736,8 (2)
18,0	4712,3	21215 (2)	5,3	5361,8	18645,3 (3)
17,0	4742,3	21081 (2)	6,4	5388,1	18554,3 (4)
16,0	4773,1	20945 (1)	4,3	5405,5	18494,5 (8)
15,0	4804,7	20807 (2)	5,4	5431,6	18405,7 (9)
14,0	4836,5	20670 (2)	4,4	5476,5	18254,8 (6)
15,1	4861,7	20563 (1)	5,5	5503,5	18165,2 (2)
13,0	4869,1	20532 (1)	4,5	5548,8	18016,9 (9)
14,1	4894,6	20425,0 (1)	3,5	5595,1	17867,8 (6)
13,1	4928,2	20285,7 (1)	4,6	5622,4	17781,1 (1)
12,1	4962,6	20145,1 (1)	3,6	5670,3	17630,9 (8)
11,1	4997,8	20003,2 (2)	2,6	5719,3	17479,8 (8)
10,1	5033,9	19859,8 (3)	2,7	5798,4	17241,4 (10)
9,1	5070,7	19715,6 (3)	1,7	5849,9	17089,6 (10)
10,2	5096,0	19617,8 (2)	0,7	5902,9	16936,1 (2)
8,1	5107,7	19572,8 (3)	1,8	5931,2	16855,3 (10)
9,2	5133,7	19473,7 (1)	0,8	5985,7	16701,9 (10)
8,2	5171,8	19330,2 (2)			
7,2	5211,0	19184,8 (3)			

TABLEAU XXX

Bandes de ^{74}GeI

Dans le tableau XXXI , en dessous du nombre d'onde, nous avons porté la différence entre sa valeur et celle calculée à partir de la formule quadratique :

$$\nu\,(\mathrm{cm}^{-1}) = 18663 + \{ 155{,}2\,(v' + 1/2) - 0{,}58\,(v' + 1/2)^2 \} - \{ 246{,}3\,(v'' + 1/2) - 0{,}75\,(v'' + 1/2)^2 \}$$

TABLEAU XXXI

Schéma de Deslandres du système $A\,^2\Sigma^+ - X\,^2\Pi_{1/2}$, relatif à ^{74}GeI.

v' \ v''	0	1	2	3	4	5	6	7	8
0								16 936,1 0,7 153,5	234,2 16 701,9 0,8 153,4
1								17 089,6 0,2 151,8	234,3 16 855,3 0,2
2							17 479,8 1,7 151,1	238,4 17 241,4 -0,9	
3						17 867,8 0,7 149,1	236,9 17 630,9 1,1 150,3		
4			18 736,8 - 1,8 150,1	242,3 18 494,5 - 2,3 150,8	239,7 18 254,8 - 1,7 150,9	237,9 18 016,9 -0,8 148,3	235,8 17 781,1 0,7		
5			18 886,9 - 1,1 150,3	241,6 18 645,3 - 0,9 148,6	239,6 18 405,7 - 0,2 148,6	240,5 18 165,2 - 1,9			
6			19 037,2 1 147,6	243,3 18 793,9 - 0,5 147,8	239,6 18 554,3 - 0,2				
7			19 184,8 1,5 145,4	243,1 18 941,7 0,2					
8		19 572,8 0,3 142,8	242,6 19 330,2 1 143,5						
9		19 715,6 - 1,7 144,2	241,9 19 473,7 - 0,3 144,1						
10		19 859,8 - 1,1 143,5	243,6 19 617,8 0,2						
11		20 003,2 - 0,1 141,9							
12		20 145,1 0,5 140,6							
13	20 532 2 138	246,3 20 285,7 1 139,3							
14	20 670 1 137	245 20 425,0 1,3 138							
15	20 807 1 138	244 20 563 1							
16	20 945 2 136								
17	21 081 3 134								
18	21 215 2								
19	masquée								
20	21 477 - 1 132								
21	21 609 0 129								
22	21 738 0 128								
23	21 866 - 1 125								
24	21 991								

Vérification du classement vibrationnel du système A – X
au moyen de déplacements isotopiques ($\Delta\nu = \nu_{^{74}GeI} - \nu_i$).

v', v''	^{72}GeI $\Delta\nu$ cm^{-1}		^{70}GeI $\Delta\nu$ cm^{-1}	
	Obs.	Calc.	Obs.	Calc.
24,0	28	29	58	60
23,0	28	28	57	57
21,0	25	26	51	53
20,0	26	25	51	50
14,0	18	18		
13,1	14,3	14,2	31.4	29,1
12,1	13,0	13,0	26,7	26,6
10,1	9,8	10,5	22,5	21,5
10,2	9,1	8,4	17,3	17,1
9,2	8,4	7,1		
4,4	2,9	3.5	6,7	7,2
5,5	4,0	4,3	7,9	8,9

TABLEAU XXXII

3) *Discussion*.

Nous attribuons ce système de bandes à la transition $A\ ^2\Sigma^+ - X\ ^2\Pi_{1/2}$ de GeI car :

- les constantes de l'état inférieur sont très voisines de celles que nous venons de déterminer précédemment pour l'état fondamental de la molécule ;
- des systèmes analogues sont analysés pour les autres monohalogénures du IVe groupe B, à l'exception de ceux du carbone ;
- les constantes vibrationnelles du système similaire de la molécule isoélectronique Sn Br ($\omega''_e = 247{,}3$ cm^{-1} ; $\omega'_e = 164{,}1$ cm^{-1}) sont très proches de celles que nous venons d'obtenir.

Nous devrions classer les bandes en deux sous-systèmes. Mais le monoiodure de germanium est une molécule lourde pour laquelle nous pouvons envisager un couplage intermédiaire entre

les cas (a) et (c) de Hund ; les transitions $\Delta \Omega = \pm 1$ sont alors beaucoup plus faibles que celles $\Delta \Omega = 0$ (44) . Ainsi le sous système $A - X\ ^2\Pi_{1/2}$ de Sn Br est incomparablement plus intense que le sous-système $A - X\ ^2\Pi_{3/2}$.

Dans le cas de GeI, la structure totationnelle des bandes intenses du premier sous-système est très étendue et peut masquer les bandes faibles du second composant .

L'étude du système C - X nous a permis de déterminer le dédoublement de spin de l'état fondamental (1413 cm^{-1}) . En ajoutant cette valeur aux nombres d'onde des bandes les plus intenses du système $A\ ^2\Sigma^+ - X\ ^2\Pi_{1/2}$, nous obtenons la position approximative des bandes homologues du second composant . Ceci nous amène effectivement sur une tête de bande faible, souvent située à l'intérieur d'une autre bande, entre 5 800 et 6100 Å, dans une région où le spectre est déjà très complexe et où seules les bandes les plus intenses ont été classées . C'est la confirmation de l'existence d'un second sous-système de faible intensité, correspondant à des transitions vers le niveau $^2\Pi_{3/2}$ de l'état fondamental .

4) *Conclusion* .

La découverte de ce nouveau système de bandes nous permet de caractériser un nouvel état électronique du radical GeI . Le tableau XXXIII récapitule les valeurs des constantes des trois états actuellement connus . Nous les notons X, A et C par analogie avec GeCℓ et GeBr , un état B , non encore identifié, devant s'intercaler entre A et C .

Nous connaissons maintenant les systèmes visibles de tous les monoiodures du IVe groupe B , sauf celui de CI . Le tableau XXXIV montre l'évolution régulière des constantes relatives aux deux états impliqués dans la transition .

ETATS	T_e (cm^{-1})	ω_e (cm^{-1})	$x_e\omega_e$ (cm^{-1})
$C\ ^2\Sigma^+$	32650	305,9	0,67
$A\ ^2\Sigma^+$	18663	155,2	0,58
$X\ ^2\Pi_{3/2}$	1413		
$X\ ^2\Pi_{1/2}$	0	245,7 - 246,3	0,95 - 0,75

TABLEAU XXXIII

Constantes des états électroniques de GeI

Molécule	Si I	Ge I	Sn I	Pb I
A ω_e	276,3 (69)	155,2	129,8 (70)	142,0 (68)
A T_e	20 294,5 (69)	18 663	17 916,7 (70)	20 529,0 (68)
$X\ ^2\Pi_{3/2}$ T_e	650 (69) 757 (46)	1 413		
$X\ ^2\Pi_{1/2}$ ω_e	360,5 (46)	245,7	199,0 (46)	160,5 (68)

TABLEAU XXXIV

Constantes des états électroniques des transitions $A\ ^2\Sigma^+ - X\ ^2\Pi$ des monoiodures du IVe groupe B .

V - CONCLUSION

Les systèmes visibles sont maintenant connus pour tous les monohalogénures du IVe groupe B, à l'exception de ceux du carbone. Ils correspondent à des transitions entre l'état excité $A\ ^2\Sigma^+$ et l'état fondamental $X\ ^2\Pi$ de la molécule .

Les bandes, dégradées vers le rouge sont situées dans le domaine visible; elles ont une structure rotationnelle généralement très étendue . Le plus souvent il est nécessaire d'opérer en présence d'un gaz rare pour les observer .

Les différences entre les fréquences vibrationnelles des deux états ω'_e et ω''_e sont toujours grandes ($\frac{\omega''_e}{\omega'_e} \simeq 1,6$) ; il en est donc de même pour les distances internucléaires, si l'on admet en première approximation que le rapport $\frac{\omega_e}{B_e}$ est constant pour les différents états électroniques d'une molécule diatomique ; il en résulte que $r'_e \simeq r''_e \sqrt{\frac{\omega''_e}{\omega'_e}}$, c'est-à-dire ici $r'_e \simeq 1,27\ r''_e$.

Cette augmentation importante des distances internucléaires ne favorise pas l'observation des bandes proches de l'origine des systèmes, qui sont absentes ou de faible intensité. Elle explique également que nous n'ayons pu photographier ces spectres en absorption, dans nos expériences de photolyse par éclair, bien que l'état inférieur de la transition soit l'état fondamental de la molécule : les transitions qui partent des niveaux les plus profonds de l'état inférieur doivent correspondre à de faibles valeurs des facteurs de Franck-Condon .

Nous remarquons encore que le sous-système $A\,^2\Sigma^+ - X\,^2\Pi_{1/2}$ est bien mieux développé que l'autre pour les molécules les plus lourdes. Ainsi, nous avons vu que celui de SnBr est beaucoup plus intense que le sous-système $A\,^2\Sigma^+ - X\,^2\Pi_{3/2}$; ce dernier n'est pas observé pour GeI , $SnC\ell$ et SnI , car il est sans doute masqué par la structure rotationnelle intense des bandes du premier sous-système. Ceci doit être dû au fait que le couplage tend vers celui du cas (c) de Hund : ces molécules sont lourdes, et la distance internucléaire est grande dans l'état A (77). Les transitions $\Delta\,\Omega = 0$ sont alors nettement plus intenses que les transitions $\Delta\,\Omega = \pm\,1$ (44).

CHAPITRE V

CONCLUSION GENERALE

Au cours de notre étude, nous découvrons les spectres de trois nouveaux radicaux :

- nous caractérisons le *monoiodure de germanium* après la photolyse par éclair du tétraiodure. Le spectre d'absorption est constitué par un système de bandes situé au voisinage de 3 000 Å. Il est analogue aux systèmes ultraviolets de Ge F, Ge Cℓ et Ge Br, que nous obtenons dans les mêmes conditions, et correspond donc, comme ces derniers, à une transition $C\ ^2\Sigma^+ - X\ ^2\Pi$.

- nous observons de nombreux systèmes de bandes du *monobromure de titane* ; nous les photographions soit dans des décharges électriques, soit après photolyse-éclair du tétrabromure. Nous montrons que le plus intense est dû à la transition $A\ ^4\Pi - X\ ^4\Sigma$.
L'identification des états impliqués dans les autres transitions est difficile; bien qu'étant observées en absorption, celles ci ne possèdent pas toutes le même état inférieur.

- nous détectons le *monofluorure de titane* en émission dans une décharge haute-fréquence. Son spectre est constitué par quatre groupes de bandes; deux d'entre eux sont interprétés comme les séquences $\Delta v = 0$ de transitions $^4\Pi - X\ ^4\Sigma$.

Nous analysons de nouveaux systèmes de bandes de molécules déjà connues à partir d'autres systèmes :

- la découverte d'un second sous-système dans le spectre visible de Sn Br permet de montrer que celui-ci doit être attribué à la transition $A\ ^2\Sigma^+ - X\ ^2\Pi$, et non à une transition $^2\Sigma - ^2\Sigma$ entre deux états nouveaux.

- des systèmes analogues sont excités la première fois pour Ge Br et Ge I. L'analyse vibrationnelle montre que l'état inférieur de la transition est l'état fondamental de la molécule et permet de caractériser le premier état excité $A\ ^2\Sigma^+$ de ces molécules.

Enfin, pour Ti Cℓ, l'étude en absorption du système $^4\Pi - ^4\Sigma$ montre que l'état inférieur est l'état fondamental de la molécule. La photolyse par éclair de $GeC\ell_4$ et de $GeBr_4$ permet l'observation de nombreuses bandes supplémentaires des sous-systèmes $C - X\ ^2\Pi_{1/2}$ de Ge Cℓ et Ge Br.

Nous croyons que l'étude des spectres des monohalogénures de titane sera particulièrement intéressante lorsque nous pourrons préciser la nature et les caractères des états électroniques

par des analyses rotationnelles, afin de les comparer aux résultats des calculs théoriques; la détermination du rôle joué par les électrons d dans ces molécules doit permettre d'approfondir nos connaissances des molécules plus importantes contenant un élément de transition. Les configurations électroniques sont exposées dans le chapitre II .

Les analogies dans les spectres des monohalogénures du IVe groupe B sont particulièrement remarquables (Fig. 28) . Ceci provient sans doute de la similitude des arrangements des électrons dans les molécules lorsque la masse des atomes augmente, c'est-à-dire des configurations électroniques analogues de ces molécules. Soulignons toutefois que s'il est vrai que les orbitales moléculaires ont le mérite de représenter de façon simple les structures électroniques, elles ne sont que des approximations, et il ne faut pas donner de significations trop précises ou trop concrètes à ces modèles commodes .

Les configurations électroniques de ces molécules s'obtiennent par des combinaisons linéaires des orbitales atomiques qui sont :

. . . . $ns^2\ np^2$ pour l'atome métallique .

. . . . $ms^2\ mp^5$ pour l'halogène .

dans leurs états normaux .

En adoptant la notation de Mulliken, les orbitales moléculaires s'écrivent, par ordre d'énergie croîssante :

$$z\,\sigma - y\,\sigma - w\,\pi - x\,\sigma - v\,\pi - u\,\sigma$$

La position des orbitales $w\,\pi$ et $x\,\sigma$ est parfois inversée (78) .

Dans l'état fondamental, les onze électrons de valence se placent sur les orbitales les plus basses, et sa configuration est donc :

$$(I) \qquad (z\,\sigma)^2 (y\,\sigma)^2 (w\,\pi)^4 (x\,\sigma)^2 (v\,\pi) \qquad X\,^2\Pi$$

Elle correspond bien à l'état $^2\Pi$ trouvé expérimentalement . Dans cet état, les constantes de couplage du spin S avec le moment orbital Λ sont pratiquement égales aux constantes d'interaction spin-orbite des électrons np dans les atomes métalliques ; l'orbitale ($v\,\pi$) doit donc rester pratiquement atomique.

Les configurations électroniques possibles des premiers états excités s'écrivent :

(II) ..... $(w\,\pi)^4 (x\,\sigma)^2 (u\,\sigma)$ $^2\Sigma^+$

(III)..... $(w\,\pi)^4 (x\,\sigma) (v\,\pi)^2$ $^2\Sigma^+, ^2\Sigma^-, ^2\Delta, ^4\Sigma^-$

(IV)..... $(w\,\pi)^3 (x\,\sigma)^2 (v\,\pi)^2$ $^2\Pi, ^2\Phi, ^4\Pi$

(V) ..... $(w\,\pi)^4 (x\,\sigma)^2$ . . . . . (ns σ, np π) $^2\Sigma$

(VI) ..... $(w\,\pi)^4 (x\,\sigma)^2$. . . . . (np π) $^2\Pi$

Le premier état excité de ces molécules est l'état $A\ ^2\Sigma^+$, et peut, à priori, être rattaché à l'une des configurations II ou III . Le transfert d'un électron de l'orbitale (v π) dans l'orbitale (u σ) (configuration II) requiert-il moins d'énergie que celle exigée par la promotion de l'électron (x σ) dans (v π) (configuration III) ? Nous allons voir qu'il en est bien ainsi .

Pour plusieurs de ces molécules, nous connaissons des systèmes de bandes dégradés vers le rouge, situés dans le proche ultraviolet. Ils correspondent à des transitions entre le deuxième état excité $B^2\Delta$, voisin du précédent, dont la configuration électronique ne peut-être que la configuration III , et l'état fondamental de la molécule . La fréquence vibrationnelle de l'état $B\ ^2\Delta$ est généralement voisine de celle de l'état fondamental de la molécule ($\frac{\omega'_e}{\omega''_e} = 0,84$ pour GeCℓ et 0,85 pour SnCℓ) ; celle de l'état $A\ ^2\Sigma^+$ en est beaucoup plus éloignée ($\frac{\omega'_e}{\omega''_e} = 0,61$ pour GeCℓ et 0,66 pour SnCℓ) . Il ne semble donc pas que ces deux états aient même configuration électronique, et celle de l'état $A\ ^2\Sigma^+$ doit-être la première envisagée :

$$(w\ \pi)^4\ (x\ \sigma)^2\ (u\ \sigma)$$

L'énergie de dissociation, calculée par extrapolation linéaire de Birge-Sponer est toujours moins importante dans l'état A que dans l'état fondamental; ainsi pour les deux systèmes visibles que nous venons d'étudier, nous trouvons les valeurs suivantes :

GeBr : 16000 cm^{-1} (état A) et 23000 cm^{-1}

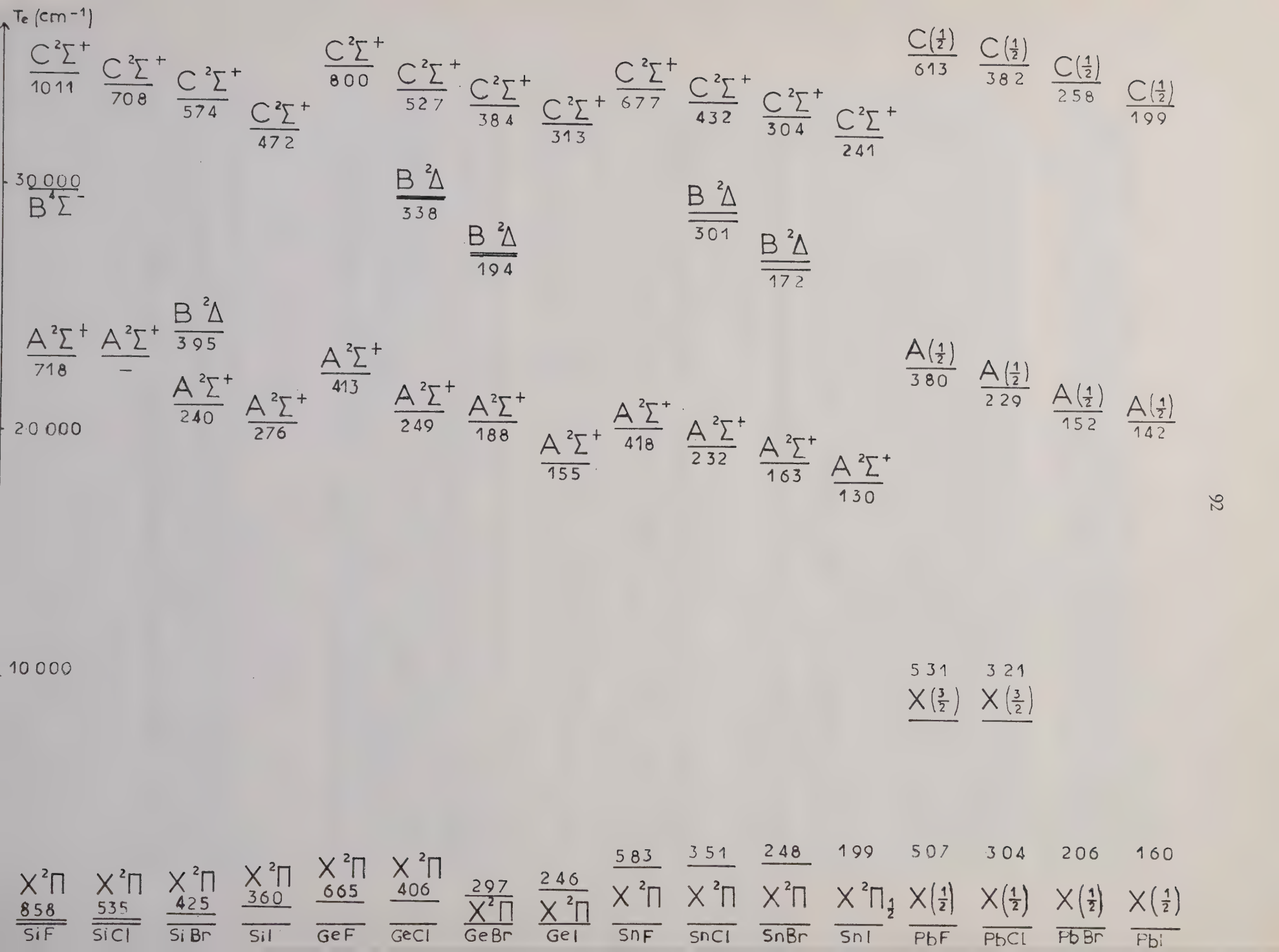
GeI : 10000 cm^{-1} (état A) et 20000 cm^{-1}

La promotion d'un électron de l'orbitale (v π) dans l'orbitale (u σ) entraine un affaiblissement important de l'énergie de la liaison entre l'atome métallique et celui de l'halogène ; l'orbitale (u σ) présente un caractère anti-liant assez prononcé .

Les deux dernières configurations correspondent au passage de l'électron (v π) dans une orbitale de Rydberg non liante. L'état qui en résulte doit posséder une énergie de liaison supérieure à celle de l'état fondamental ; c'est le cas des états $C\ ^2\Sigma^+$, connus pour toutes ces molécules; chacun d'eux doit être le premier état d'une série de Rydberg de configuration :

$$,,,,\ (w\ \pi)^4\ (x\ \sigma)^2 \qquad\qquad (ns\ \sigma)\ ^2\Sigma^+ \ .$$

Nous pensons que notre travail apporte un certain nombre de résultats nouveaux dans le domaine des spectres électroniques des monohalogénures du titane et du germanium. Il resterait à entreprendre des analyses rotationnelles des systèmes de bandes qui seules donneraient les valeurs des distances internucléaires à l'équilibre : mais dans le cas de TiF ,


Te (cm⁻¹)
30 000
20 000
10 000
SiF
SiCl
SiBr
SiI
GeF
GeCl
GeBr
GeI
SnF
SnCl
SnBr
SnI
PbF
PbCl
PbBr
PbI

$TiC\ell$ et $TiBr$, les structures rotationnelles sont trop resserrées, à cause des valeurs très voisines des constantes B ; pour les monohalogénures du germanium la présence de nombreux isotopes complique énormément les spectres .

BIBLIOGRAPHIE

(1) W. JEVONS, L.A. BASHFORD et H.V.A. BRISCOE, Proc. Roy. Soc., 1937, 49, 532 .

(2) H. SCHULER et A. WOELDIKE, Phys. Z . , 1941, 42, 390 .

(3) H. SCHULER, Spectrochim. Acta. 1950, 4 , 85 .

(4) S. LEACH, J. Chim. phys. , 1954, 51, 556 .

(5) P. DESCHAMPS, Thèse, Paris 1967 .

(6) F.C. FEHSENFELD, K.M. EVENSON et H.P. BROIDA , Rev. sci. Instr. 1965, 36, 294 .

(7) R.G. W. NORRISH et G. PORTER, Nature, 1949, 164, 658.

(8) C.A. FOWLER, Proc. Roy. Soc.; 1907, 79 A , 509 .

(9) K.R. MORE et A.M. PARKER, Phys. Rev. , 1937, 52, 1150 .

(10) V. R. RAO , Indian J. Phys., 1949, 23, 535 .

(11) E.A. SHENYAVSKAYA , Y. Y. KUZYAKOV et V.M. TATEVSKII , Opt. and Spectrosc. , 1962, 12, 197 .

(12) P. K. CARROLL et P.J. DALY , Proc. Roy. Irish Acad., 1961, 61 A , 101 .

(13) M. AFAF, Proc. Phys. Soc., 1950, 63 A , 544 .

(14) P.K. CARROLL et P.J. DALY. Proc. Phys. Soc., 1957, 70 A , 549 .

(15) R.F. BARROW , M.W. BASTIN, D.L.G. MOORE et C.J. POTT, Nature, 1967, 215, 1072 .

(16) B.K. DURGAVATH et V.R. RAO, Indian J. Phys., 1954, 28 , 525 .

(17) J. BACHER, Helv. phys. Acta, 1948, 21, 379 .

(18) S.P. REDDY et P.T. RAO, J. Mol. Spectrosc., 1960, 4 , 16 .

(19) S.V.K. RAO et P.T. RAO, Indian J. Phys., 1962, 36, 609 .

(20) V.G. KRISHNAMURTY, Indian J. Phys. , 1953, 27, 354 .

(21) A. BUDO , Z. Phys., 1937, 105, 73 .

(22) W.H. BRANDT, Phys. Rev., 1936, 50, 778 .

(23) G. HERZBERG, Molecular Spectra and Molecular Structure. Vol. I , Spectra of Diatomic Molecules (Van Nostrand et Co. New-York 1959) .

(24) R.L. DIEBNER et J.G. KAY , J. Chem. Phys., 1969, 51, 3547 .

(25) C. SIVAJI, D.V.K. RAO et P.T. RAO, Curr.Sci., 1970, 39, 153 .

(26) E. A. SHENYAVSKAYA , A.A. MALTSEV et C.V. GURVICH, Vestn. Mosk. Chem. Ser.II, 1967, 22 , 104 .

(27) K.D. CARLSON et C. MOSER , J. Phys. Chem., 1963, 67, 2644.

(28) K.D. CARLSON et R.K. NESBET, J. Chem. Phys., 1963 , 38 , 2686 .

(29) K.D. CARLSON, E. LUDENA et C. MOSER, J. Chem.Phys., 1965, 43, 2408.

(30) K.D. CARLSON et C. MOSER , J. Chem. Phys., 1966, 44, 3259 .

(31) K.D. CARLSON et C. MOSER, J. Chem. Phys., 1967, 46, 35 .

(32) R.F. BARROW, D. BUTLER, J.W.C. JOHNS et J.L. POWELL, Proc.Phys. Soc., 1959, 73, 317.

(33) A.P. FILIPOVA et Y.Y. KUZYAKOV , Vestn. Mosk. Univ. Khim. , 1968, 23, 25 .

(34) R.F. BARROW et A. LAGERQVIST, Ark. Fys. , 1949, 1 , 221 .

(35) P. DESCHAMPS, A.F. ROBERT et G. PANNETIER , J. Chim.Phys., 1968, 65 , 1084 .

(36) K.E. HAQ, J. Electrochem. Soc., 1966, 113, 817 .

(37) K.E. HAQ et W. von MUENCH, J. Electrochem. Soc., 1966, 213, 260 .

(38) J.W. HASTIE , R.H. HAUGE et J.L. MARGRAVE , J. mol. Spect., 1969, 29, 152 .

(39) E.B. ANDREWS et R.F. BARROW, Proc. Phys. Soc., 1950, 63 A, 957 .

(40) E.B. ANDREWS et R.F. BARROW , Proc. Phys. Soc., 1950, 63 A , 185 .

(41) A.N. UZIKOV et Y.Y. KUZYAKOV , Vestn. Mosk. Khim., 1969, 24, 306 .

(42) W.J. DOLLY et W.M. LATIMER, J. Am. Chem. Soc., 1952, 74, 5754.

(43) R.F. LEVER, J. Electrochem. Soc., 1963, 110, 775 .

(44) H.G. HOWELL, Proc. phys. Soc. , 1945, 57 , 37 .

(45) A. CHATALIC, P. DESCHAMPS et G. PANNETIER, C.R. Acad. Sci. , 1968, 267 C , 948 .

(46) G.A. OLDERSHAW et K. ROBINSON, Trans. Faraday Soc. , 1968, 64 , 2256 .

(47) O.N. SINGH et J.S. SINGH, Curr. Sc, 1968, 37, 8 .

(48) L.E. OVCHARENKO , L.N. TUNITSKII et V.I. YAKUTIN, Opt. i Spektrosk, 1960, 8, 746 .

(49) L.A. KUZNETSOVA et Y.Y. KUZYAKOV , Vestn. Mosk. Univ. Khim. , 1969, 24, 103 .

(50) R.F. BARROW , I. KOPP et A.J. MERER, Proc. Phys. Soc., 1962, 79, 749 .

(51) Y.P. REDDY et P.T. RAO, Proc. Int. Conf. Spect. Bombay, 1967, 1 , 129 .

(52) G.A. OLDERSHAW et K. ROBINSON, Trans. Faraday Soc., 1970, 66, 532 .

(53) R.C. JOHNSON et H.G. JENKINS, Proc. Roy. Soc., 1927, 116 A , 327 .

(54) T. YUASA, Proc. Phys. math. Soc. Japan, 1939, 21, 497 .

(55) H.G. HOWELL et G.D. ROCHESTER- Proc. Univ. Durham phil. Soc., 1934, 9, 126 .

(56) F. MORGAN , Phys. Rev., 1936, 49, 47 .

(57) J.W.C. JOHNS et R.F. BARROW, Proc. Phys. Soc. 1958, 71, 476 .

(58) K.M. RAO et P.T. RAO , Can. J. Phys., 1964, 42, 690 .

(59) N. SANII et R.D. VERMA, Can. J. Phys., 1965, 43, 960 .

(60) G. PANNETIER et P. DESCHAMPS, J. Chim. Phys., 1968, 65, 1164 .

(61) G. PANNETIER et P. DESCHAMPS, Bul. Soc. Chim. Fr., 1965, 2933 .

(62) G.D. ROCHESTER , Proc. Roy. Soc., 1936, 153 A , 407 .

(63) P.R. K. SARMA et P. VENKATESWARLU , J. Mol. Spect. 1965, 17, 252 .

(64) L.A. KUZNETSOVA et Y.Y. KUZYAKOV, Zh. Prikl. Spektrosk., 1969, 10, 413.

(65) K.B. RAO et P.B.V. HARANATH , 1969, 2 , 1381 .

(66) K.M. LAL et B.N. KHANNA , 1967, 45 , 3663 .

(67) P.R.K. SARMA et P. VENKATESWARLU, J. Mol. Spect. , 1965, 17, 203 .

(68) P.T. RAO , Indian J. Phys. , 1949, 23, 231 .

(69) A. LAKSHMINARAYANA et P.B.V. HARANATH, Proc. Phys. Soc, , 1970, 3, 576 .

(70) A.A. MURTHY et P.B.V. HARANATH, Curr. Sci., 1969, 38, 211 .

(71) W. JEVONS et L.A. BASHFORD, Proc. Phys. Soc. , 1937, 49, 554 .

(72) K.B. RAO et P.B.V. HARANATH , J. Phys. B , 1969, 2 , 1385 .

(73) L.A. KUZNETSOVA et Y.Y. KUZYAKOV , Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved. , Khim. Khim. Teknol. , 1969, 12, 1183 .

(74) A. CHATALIC, P. DESCHAMPS et G. PANNETIER , J. Chim. Phys. 1970, 67, 335 .

(75) A.F. ROBERT , Thèse, PARIS 1968 .

(76) W. JEVONS et L.A. BASHFORD , Proc. Phys. Soc., 1937, 49, 554 .

(77) L. LANDAU et E. LIFCHITZ, Mécanique quantique . MIR, MOSCOU 1966 .

(78) R.S. MULLIKEN , Rev. mod. Phys. , 1932 , 4 , 1 .

TABLE DES MATIERES

		Pages
INTRODUCTION	..	1
CHAPITRE I - Techniques expérimentales	..	3
CHAPITRE II - Etude des spectres de monohalogénures de titane	..	13
I - Données bibliographiques	.	13
II - Propriétés d'une transition $^4\Pi - {}^4\Sigma$	..	14
III - Ti Cℓ	..	17
IV - Ti F	..	18
V - Ti Br	..	27
CHAPITRE III - Etude en absorption des systèmes $C\,^2\Sigma^+ - X\,^2\Pi$ des monohalogénures de germanium	.	45
I - Ge Cℓ	..	45
II - Ge Br	..	45
III - Ge F	..	52
IV - Ge I	..	53
CHAPITRE IV - Etude des systèmes visibles du monobromure d'étain et des monobromure et monoiodure de germanium	..	67
I - Données bibliographiques	..	67
II - Sn Br	..	68
III - Ge Br	..	71
IV - Ge I	..	79
CHAPITRE V - Conclusion générale	..	89
Bibliographie	..	94

Académie de Paris

UNIVERSITE de PARIS VI
II, Quai Saint Bernard - Paris 5

SERVICE DE LA SCOLARITE
Bureau des Enseignements du 3e Cycle

tél. 336.25.25 et 325.12.21

PERMIS D'IMPRIMER

DOCTORAT : D ' ETAT ES-SCIENCES

THESE DE : PHYSIQUES

NOM : CHATALIC

Prénoms : André

né le 25 JUIN 19.36 à PLOGONNEC Dépt FINISTERE

1ère THESE : " SPECTRES ELECTRONIQUES DE MONOHALOGENURES DE TITANE, DE GERMANIUM ET D'ETAIN. "

2e THESE (Propositions faites par l'Université) :

ACADEMIE DE PARIS
UNIVERSITÉ PARIS VI

Vu et Approuvé

PARIS, le 9 MARS 1971.

Le Président

de l'Université de PARIS VI

c.3e c. 71-14